

Ultraschnelle zweidimensionale
Infrarotspektroskopie und *ab initio* Berechnungen
an OH- und NH-Streckschwingungen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Dorothee Ehmer
aus Neuwied

Bonn 2013

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Vöhringer
2. Gutachter: Prof. Dr. Rolf Diller

Tag der Promotion: 25. November 2013
Erscheinungsjahr: 2013

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Symbolverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Wasserstoffbrückenbindungen	5
2.2 Molekülschwingungen	6
2.3 2D-IR-Spektroskopie	8
2.3.1 Phänomenologische Beschreibung	13
2.3.2 Ab initio Simulationen	16
2.3.2.1 Energiezustände	16
2.3.2.2 Übergangswahrscheinlichkeiten	22
3 Experimentelle Methoden	25
3.1 Aufbau des zeitaufgelösten 2D-IR-Experiments	25
3.1.1 Messgrößen	28
3.1.2 Fabry-Pérot-Etalon	29
3.1.3 Mach-Zehnder-Interferometer	31
3.1.4 Detektion und Datenverarbeitung	35
3.1.5 Puls-Charakterisierung	44
3.2 Probenpräparation	46
4 Intermolekulare Wasserstoffbrücken	49
4.1 12-Krone-4-Monohydrat	52
4.2 15-Krone-5-Monohydrat	55
4.3 Trisoxymethylen-Monohydrat	56
4.4 Diskussion	60
4.5 Fazit	73

5	Gekoppelte Oszillatoren	77
5.1	Anilin	78
5.1.1	Theoretische Analyse	82
5.2	1,8-Dihydroxynaphthalin	91
5.2.1	Theoretische Analyse	95
5.3	Fazit	101
6	Zusammenfassung	103
	Anhang	
A	Simulation	109
B	Justage des 2D Experiments mit Mach-Zehnder-Interferometer	117
C	Geometrieoptimierte Polyether-Monohydrate	121
D	Numerische Simulationen	125
E	Software	127
	Abbildungsverzeichnis	129
	Tabellenverzeichnis	131
	Literaturverzeichnis	133

Abkürzungsverzeichnis

12K4	1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan, 12-Krone-4
15K5	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan, 15-Krone-5
1/2/3D	ein-/zwei-/dreidimensional
BBO	β -Bariumborat
CCl₄	Tetrachlorkohlenstoff
CDCl₃	Trichlormethan-d
DHN	1,8-Dihydroxynaphthalin
DFG	Differenzfrequenzerzeugung
dFT	diskrete Fourier-Transformation
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMS	Übergangsdipoloberfläche („dipole moment surface“)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer
FWHM	volle Halbwertsbreite („full width at half maximum“)
GLM	grünes Lasermodule
LO	lokaler Oszillator
LS	Lichtschanke
LVK	Linearverstärker für die Kohärenzzeit
LVM	Linearverstärker für die Wartezeit
MCT	Quecksilber Cadmium Tellurid („mercury cadmium telluride“)
(M)IR	(mittleres) Infrarot
MZ	Mach-Zehnder-Interferometer
Nd:YAG	Neodym dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
OD	optische Dichte
OPA	optisch parametrischer Verstärker
PES	Potentialoberfläche („potential energy surface“)
S/N	Signal-zu-Rausch-Verhältnis („signal-to-noise-ratio“)
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen („second harmonic generation“)

SPM	Selbstphasenmodulation
Ti:Sa	Titan-Saphir-Laser
TOE	1,2-Bis(2-methoxyethoxy)ethan
TOPAS	„Travelling Wave Optical Parametrical Amplifier“

Symbolverzeichnis

$\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger$	Leiteroperatoren	
A	Absorptionsvermögen	
$ A $	Amplitudenspektrum	
β	Kopplung	
B	Anzahl aller Bins	
B^*	Menge der Bins	
Δ	Anharmonizität	cm^{-1}
E	Elektrisches Feld	V/m
f	Kraftkonstante	J/m
g	Kraftkonstante ($\mathbf{a}, \mathbf{a}^\dagger$)	J
G	Molare Gibbs-Enthalpie	J/mol
γ	Kin. Kopplungsparameter	s^{-1}
H	Hamiltonoperator	
I	Intensität	W/m^2
\mathfrak{I}	Intervall	
j	Frequenzfenster	
k	Wellenvektor	m^{-1}
K	Zeitl. Nullpunkt	
κ	Zeitfenster/Bin	
κ_0	Nullpunkt Test-Zeitfenster	
κ_0^*	Nullpunkt Start-Zeitfenster	
λ	Wellenlänge	m
m	Masse	kg
μ	Dipolmoment	D
n	Zustand/Quantenzahl	
N	Besetzungszahloperator	
ν	Frequenz	cm^{-1}

\boldsymbol{p}	Impuls	Ns
\boldsymbol{P}	Puls	
$\boldsymbol{P}^{(n)}$	Polarisation n-ter Ordnung	V/m
\boldsymbol{r}	Ortskoordinate	m
\boldsymbol{r}_A	Anisotropie	
\boldsymbol{R}	Gerätefunktion	
\boldsymbol{S}	Signal	
σ	Breite einer Gaußfunktion	
t	Zeit	s
\boldsymbol{T}	Operator kinetische Energie	
τ	Zeitkonstante	s
\boldsymbol{V}	Potential	J
ϕ	Phase	
φ	Pot. Kopplungsparameter	s ⁻¹
χ	Suzeptibilität	
Ψ	Wellenfunktion	
\boldsymbol{W}	Elemente der Wilson Matrix	kg ⁻¹
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹

1 Einleitung

Eine komplexe Organisation von Molekülen ist essentiell für jede Funktion von Leben [1]. Aus diesem Grund hat sich im letzten Jahrhundert die supramolekulare Chemie zu einem der bedeutendsten¹ interdisziplinären Forschungsgebiete zwischen Chemie, Biologie und Physik etabliert [1–4]. In diesem Kontext werden häufig Wirt-Gast-Komplexe untersucht, bei denen ein Molekül, der Wirt, mit einem zweiten, meist kleineren Molekül, dem Gast, eine nicht-kovalente Bindung eingeht. Prägend für die supramolekulare Chemie ist das gewonnene Verständnis über Enzym-Substrat-Komplexe. Enzyme sind biochemische Katalysatoren, die ihre Wirksamkeit erst dann entfalten, wenn ein spezifisches Substrat als Gast an sie bindet [5]. Die Spezifität des Enzyms zu seinem Substrat wurde bereits 1894 durch Fischer als Schlüssel-Schloss-Prinzip bekannt [6]. Eine Erweiterung dessen bildet das induced-fit-Modell [7], welches besagt, dass das spezifische Enzym bei einer räumlichen Annäherung an sein Substrat seine Passform, auch Konformation genannt, so verändert, dass das Substrat binden kann. Das induced-fit-Prinzip impliziert demnach eine molekulare Erkennung und damit eine intrinsische Flexibilität des Wirts.

Eine andauernde Suche nach neuen, wirksameren Medikamenten bedarf eines Verständnisses der grundlegenden Prinzipien der molekularen Erkennung [8]. Zu diesem Zweck ist eine Forschung an ausgewählten Systemen, die Enzym-Substrat-Komplexe vereinfachen, unerlässlich. Makrozyklische Polyether, besser bekannt als Kronenether, dienen seit ihrer Entdeckung von Pedersen und Mitarbeitern [9] als solche Modellsysteme. Sie sind in der Lage, selektiv und reversibel kleine Ionen oder polare Substrate zu binden. In dieser Arbeit werden sowohl zyklische als auch azyklische Polyether in Komplexen mit jeweils einem Wassermolekül untersucht. Im Speziellen handelt es sich um die Kronenether 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4, 12K4) und 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan (15-Krone-5, 15K5) und ein azyklisches Pendant 1,2-Bis(2-methoxyethoxy)ethan (Trisoxymethylen, TOE). Die untersuchten Moleküle sind in Abbildung 1.1a schematisch dargestellt. Die Polyether-Monohydrate werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Substrat Wasser und den Sauerstoffatomen des Wirtmoleküls zusammengehalten [10]. Grundsätzlich sind zwei Bindungsmotive

¹Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn und Charles Pedersen wurden 1987 für ihre Beiträge zu diesem Themengebiet mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

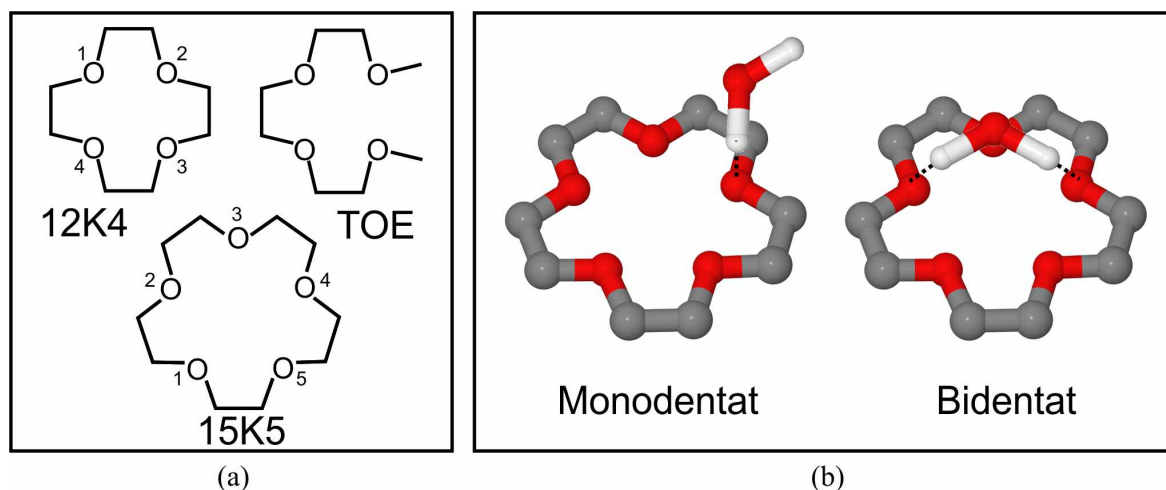


Abbildung 1.1: (a) Chemische Strukturen der drei in dieser Arbeit untersuchten Polyether 12-Krone-4, 15-Krone-5 und TOE. (b) Bindungsmotive für Monodentat (links) und Bidentat (rechts) am Beispiel von 15-Krone-5 und Wasser (der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome von 15-Krone-5 vernachlässigt). Die gestrichelten Linien markieren die auftretenden Wasserstoffbrücken.

des Wirt-Gast-Komplexes denkbar: ein Monodentat, bei dem Substrat und Polyether durch eine Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sind, und ein zweites, bei dem beide Wasserstoffatome mit Ethersauerstoffatomen verbrücken. Es wird als Bidentat bezeichnet [11]. Beide Bindungsmotive sind in Abbildung 1.1b dargestellt.

Wasser, als nichtlineares dreiatomiges Molekül, besitzt drei Schwingungsfreiheitsgrade, die als Normalmoden bezeichnet werden. Zwei dieser Normalmoden, die symmetrische und die asymmetrische Streckschwingung, sind Valenzschwingungen. Die Dritte ist eine Deformations- oder Biegeschwingung. Die Hydroxyl-Streckschwingungsmoden von Wasser reagieren empfindlich auf strukturelle Veränderungen ihrer Umgebung. Bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke verschiebt sich die OH-Schwingungsfrequenz zu niedrigeren Werten im Vergleich zum ungestörten, ungebundenen OH-Oszillator [12]. Des Weiteren hängt die Frequenz auch von der Stärke der Wasserstoffbrücke ab: Je stärker letztere ist, desto niederfrequenter ist die Oszillation [13, 14]. Daraus folgernd eignet sich die OH-Streckschwingungsmode hervorragend als molekulare Sonde, um die strukturelle Dynamik der supramolekularen Kronenether-Monohydrate zu untersuchen.

Das ständige Bilden und Brechen von Wasserstoffbrücken läuft in Wasser auf einer Pikosekundenzeitskala ab [15–18]. Im Rahmen der oben beschriebenen Monohydrate entspricht diese Reorganisation der Wasserstoffbrücken einer Umwandlung von einem Monodentat in ein Bidentat (und umgekehrt). Isomerisierungsreaktionen der Poly-

ether, die innere Rotationen (Torsionen) um C-C-Bindungen betreffen und mit einer strukturellen Flexibilität verbunden sind, können ebenfalls auf dieser Zeitskala ablaufen [19]. Um die konformellen Änderungen der Monohydrat-Komplexe in Echtzeit zu verfolgen, werden ultraschnelle Spektroskopie-Methoden benötigt. Mit Hilfe von kurzen Laserpulsen können heutzutage molekulare Dynamiken aufgelöst werden, die auf einer sub-Pikosekunden-Zeitskala ablaufen. Eine von Zewail [20] maßgeblich für die Chemie etablierte Methode ist die Pump-Probe-Spektroskopie. Dabei wird eine Reaktion in einem System durch einen Laserpuls initiiert und durch einen weiteren, zeitverzögerten Puls abgefragt. Durch die Entwicklung dieser Technik konnten wichtige, grundlegende Eigenschaften des primären Sehprozesses [21] oder der Photosynthese [22, 23] aufgeklärt werden. Zur Charakterisierung der Dynamik der in dieser Arbeit untersuchten Systeme anhand der Hydroxyl-Streckschwingungsmoden wird zweidimensionale Pump-Probe-Spektroskopie im mittleren Infrarot (2D-IR) verwendet [24]. In Analogie zur Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) [25] können bei dieser Methode anharmonische Kopplungen verschiedener Moden des untersuchten Systems sowie dynamische Interkonversionsprozesse von Molekülen anhand von charakteristischen Signalen in den Spektren extrahiert werden. Die 2D-IR-Spektroskopie wurde bisher bereits genutzt, um eine Vielzahl von ultraschnellen chemischen Prozessen zu untersuchen [15, 19, 26].

Um die aus den 2D-IR-Experimenten resultierenden Daten besser verstehen und interpretieren zu können, werden Konformationsanalysen, basierend auf klassischer molekularer Mechanik [27] und Dichtefunktionaltheorie (DFT) [28], durchgeführt. Die durch diese Berechnungen erhaltenen Konformere werden weiterhin einer Frequenzanalyse unterzogen, damit die so erhaltenen Frequenzen mit denen aus den 2D-IR-Experimenten verglichen werden können. Effiziente Schwingungsberechnungen liefern im Allgemeinen nur harmonische Frequenzen. Dazu wird eine errechnete Potentialoberfläche durch die eines harmonischen Oszillators angepasst. Da reale Potentiale von Molekülen nicht harmonisch sind, müssen die so berechneten Frequenzen über Skalierungsfaktoren in fundamentale Frequenzen überführt werden [29]. Dies hat sich in der Vergangenheit als gängige Methode erwiesen, da eine solche Skalierung einen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit der Ergebnisse bildet. Bei der harmonischen Analyse fehlt jedoch jegliche Information über Anharmonizitäten und Kopplungen zwischen einzelnen Schwingungsmoden, obwohl beides ausschlaggebend für die IR-Spektroskopie ist. Vor allem in der 2D-IR-Spektroskopie entstehen durch Anharmonizitäten und Kopplungen, wie oben bereits erwähnt, für die untersuchte Substanz charakteristische Muster in den Spektren. In dieser Arbeit wird daher eine anharmonische Frequenzanalyse [30] für zwei unterschiedlich stark intermolekular gekoppelte Modellsysteme, Anilin und 1,8-Dihydroxynaphthalin, durchgeführt. Mit Hilfe

der nichtlinearen Antworttheorie [24, 31] werden aus den Resultaten der Frequenzanalyse anschließend 2D-IR-Spektren simuliert. Die hier gezeigten Simulationen sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit theoretische Betrachtungen im Stande sind, experimentelle Resultate vorauszusagen und ob die Theorie in Zukunft Experimente zunehmend ablösen könnte.

Die vorliegende Arbeit beschreibt zunächst die zum Verständnis notwendigen theoretischen Grundlagen. Dabei wird noch einmal ausführlich auf Wasserstoffbrückenbindungen und Molekülschwingungen eingegangen. Die 2D-IR-Spektroskopie sowie die Methode der anharmonischen Schwingungsanalyse werden ebenfalls umfassend beschrieben. Im darauf folgenden Kapitel werden die experimentellen Methoden zur Datenaufnahme vorgestellt. Kapitel 4 stellt die Ergebnisse zu den Untersuchungen an zyklischen und azyklischen Polyether-Monohydraten vor, die danach anhand der durchgeführten Berechnungen analysiert werden. Kapitel 5 beschäftigt sich mit der anharmonischen Frequenzanalyse und deren Vergleich zu experimentell ermittelten Spektren. Zum Schluss soll eine Zusammenfassung die wichtigsten Aussagen dieser Arbeit erfassen.

2 Grundlagen

In dem folgenden Kapitel soll ein Einblick in die für diese Arbeit benötigten Grundlagen gegeben werden. Zunächst wird kurz die Natur von Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt, da sie einen wichtigen Bestandteil der Untersuchungen bilden. Die Wechselwirkung von infrarotem (IR) Licht mit Molekülschwingungen wird allgemein mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie untersucht. In dieser Arbeit wird neben eindimensionaler Infrarot-Spektroskopie (1D-IR) überwiegend zweidimensionale Infrarot-Spektroskopie (2D-IR) [32–36] verwendet und im Weiteren erläutert. Im letzten Abschnitt des folgenden Kapitels wird umfassend eine theoretische Methode zur Simulation von 2D-IR-Spektren beschrieben.

2.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Der Begriff der Wasserstoffbrückenbindung (auch Wasserstoffbrücke oder H-Brücke) wird in der Literatur seit beinahe einem Jahrhundert verwendet. Die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) publizierte 2011 einen technischen Bericht, in dem Eigenschaften von H-Brücken zusammenfassend erläutert werden [37]. Wasserstoffbrücken sind attraktive Wechselwirkungen zwischen einem, an einem Atom oder Molekül X, kovalent gebundenen Wasserstoffatom H, und einem Atom oder einer Gruppe von Atomen Y im gleichen oder einem anderen Molekül ($X-H \cdots Y$). Dabei ist X elektronegativer als H. Bildet sich die Wasserstoffbrücke zwischen Atomen eines einzelnen Moleküls aus, spricht man von einer intramolekularen Wechselwirkung. Als intermolekular wird sie bezeichnet, wenn Atome unterschiedlicher Moleküle involviert sind. Bei einer Bindung $X-H \cdots Y(Z)$ wird X als Protonendonator und Y als -akzeptor bezeichnet. Die Bindungsstärken von H-Brücken variieren über einen weiten Bereich. Sie liegen unterhalb derer für kovalente Bindungen, sind jedoch größer als die von van-der-Waals-Wechselwirkungen. Einen Vorschlag für eine Kategorisierung der Bindungsstärken gaben Jeffrey, Desjaru und Steiner [38, 39]. Danach haben starke Wasserstoffbrücken, wie z. B. in Flusssäure ($H-F \cdots H-F$), eine Bindungsenergie von 63 bis 197 kJ/mol. Mittlere Bindungsenergien erstrecken sich von 17 bis 63 kJ/mol und schwache liegen unter 17 kJ/mol.

Die Beobachtung von Wasserstoff-Streck- und Biegeschwingungen gelang für Flüssigkeiten beispielsweise durch Raman- [40, 41], Infrarot- [16, 17, 42, 43] oder optische Kerr-Effekt-Spektroskopie [44–46]. Ein aus spektroskopischer Sicht wichtiges Merkmal ist die Veränderung von Schwingungsfrequenzen der Spezies X-H und Y-Z bei Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen ihnen [37, 47]. So ist für Hydroxylgruppen, im Vergleich zum ungebundenen OH, eine Verschiebung der O-H-Streckschwingungsmoden bei Ausbildung einer OH \cdots H Bindung zu niedrigeren Frequenzen bekannt [12]. Diese Rotverschiebung verstärkt sich mit Zunahme der Bindungsstärke, also einer Abnahme der Bindungslänge, der H-Brücke [13, 14]. Diese Beobachtung ist vor allem für diese Arbeit von Relevanz, denn es bedeutet, dass die OH-Streckschwingung als molekulare Sonde für eine Untersuchung von Wasserstoffbrücken verwendet werden kann.

Zuletzt sei auf die biologische Bedeutung von Wasserstoffbrücken hingewiesen. In nahezu allen Proteinen sind Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund der Ausbildung von Sekundärstrukturen wie α -Helices [48] oder β -Faltblättern [49] zu finden. Auch die Struktur von Desoxyribonukleinsäure (DNS), als Träger der Erbinformation, mit ihren komplementären Basenpaaren wird durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten [50]. Für die DNS spezifisch ermöglichen Wasserstoffbrückenbindungen strukturelle Flexibilität, wie ein Brechen der Bindung und ein erneutes Formieren. Dies wird für die Replikation der DNS benötigt [51].

2.2 Molekülschwingungen

Für ein nichtrotierendes zweiatomiges Molekül hängen Schwingungswellenfunktionen nur von der Form der potentiellen Energie $V(r)$ ab [52]. Für einen harmonischen Oszillator nimmt das Potential die Form einer Parabel $V_P(r) = \frac{1}{2}fr^2$ an. Hier ist f eine Proportionalitäts- oder Kraftkonstante. Ein solches Parabelpotential ist in Abbildung 2.1a dargestellt. Eine rücktreibende Kraft ergibt sich zu $F = -\text{grad } V_P(r) = -fr$. Klassisch wird das zweiatomige Molekül, welches in Abbildung 2.1b schematisch dargestellt ist, so behandelt, dass beispielsweise m_1 festgehalten wird und m_2 an einer Feder mit der Rückstellkraft $F = -fr$ eine harmonische Schwingung um die Ruhelage ausführt. Die Schwingungsfrequenz ist $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{(f/m)}$ mit der reduzierten Masse² m . Für eine quantenmechanische Beschreibung geht man von der eindimensionalen stationären Schrödingergleichung aus, die für diesen Fall lautet:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2}fr^2\right)\Psi(r) = E\Psi(r), \quad (2.1)$$

²Für die reduzierte Masse m zweier Körper der Masse m_1 und m_2 ergibt sich $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

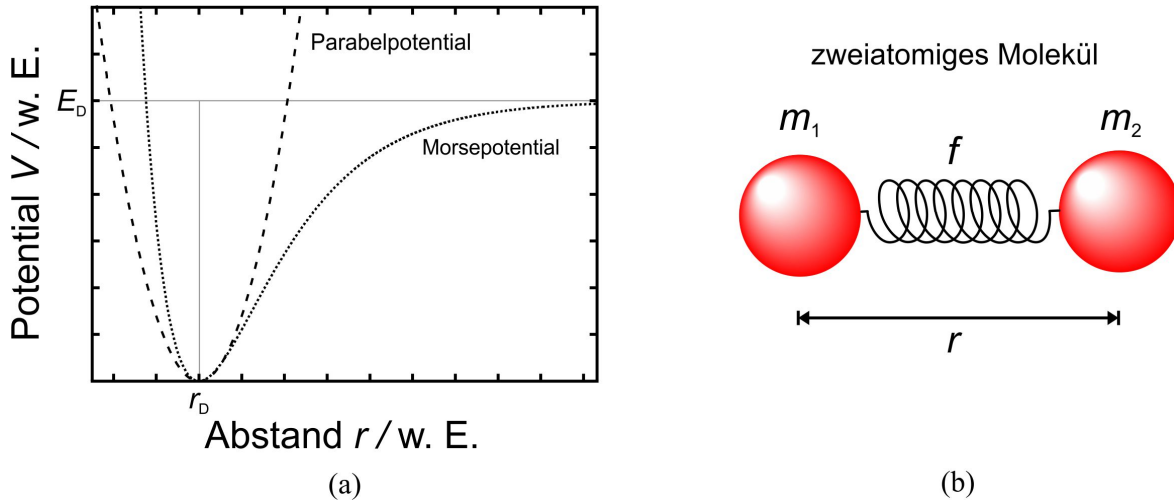


Abbildung 2.1: (a) Vergleich eines Parabelpotentials mit einem Morsepotential (Gleichung 2.3). Dissoziationsenergie E_D und Minimumsabstand r_D sind eingezeichnet. (b) Zweiatomiges Molekül, in klassischer Betrachtung durch eine Feder mit der Kraftkonstanten f verbunden.

wobei \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$), $\Psi(r)$ eine ortsabhängige Wellenfunktion und E die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators sind. Die Lösung der Schrödingergleichung liefert die Eigenzustände, abhängig von einer Schwingungsquantenzahl n

$$E(n) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.2)$$

Hier ist n ganzzahlig positiv oder null. Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators liegen äquidistant und haben einen Abstand $\Delta E = E(n+1) - E(n) = h\nu$. Der tiefste Energiezustand für $n = 0$ hat eine Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$.

Obwohl ein reales Molekülpotential in der Nähe des Minimums $r = r_D$ gut durch ein Parabelpotential angenähert werden kann, weicht es für höhere Energien erheblich davon ab. Für $r \rightarrow \infty$ muss das reale Potential gegen eine Dissoziationsenergie E_D konvergieren, das Parabelpotential E hingegen strebt für $r \rightarrow \infty$ gegen unendlich. Ein Potential, welches den realen Verlauf besser als das Parabelpotential annähert, ist ein von Morse [53] vorgeschlagenes empirisches Potential,

$$V_M(r) = E_D \cdot \left[1 - \exp\left(-a(r - r_D) \right) \right]^2, \quad (2.3)$$

mit einer systemspezifischen Konstanten $a = \frac{\nu_0}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{2E_D}}$, wobei ν_0 eine charakteristische Schwingungsfrequenz des Moleküls ist. Der prinzipielle Verlauf des Morsepotentials ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Für $r \rightarrow \infty$ konvergiert $V_M(r)$ gegen E_D und nimmt

sein Minimum für $r = r_D$ ein. Das Morsepotential hat gegenüber anderen Potentialen den Vorzug, dass es eine analytische Lösung der Schrödingergleichung erlaubt. Für die Energien der Schwingungsniveaus erhält man

$$E_M(n) = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (2.4)$$

wobei $x = \frac{h\nu_0}{4E_D}$ als Anharmonizitätskonstante bezeichnet wird [54]. Das Morsepotential sowie weitere reale Potentiale werden als anharmonisch bezeichnet, da die rücktreibende Kraft nicht proportional zur Auslenkung der Atome aus der Ruhelage ist. Die Abstände benachbarter Schwingungsniveaus sind nicht mehr konstant, wie beim harmonischen Oszillator, sondern nehmen mit wachsendem n ab:

$$\Delta E = E(n+1) - E(n) = h\nu_0 \left(1 - \frac{h\nu_0}{2E_D}(n+1) \right). \quad (2.5)$$

Obwohl der Abstand zwischen zwei benachbarten Schwingungsniveaus mit zunehmender Energie immer kleiner wird, bleibt er bis zur Dissoziationsenergie endlich.

2.3 2D-IR-Spektroskopie

2D-IR-Spektroskopie ist eine Weiterentwicklung der Infrarot-Pump-Probe-Spektroskopie [55, 56], einer der wichtigsten Methoden³ für zeit- und frequenz aufgelöste Untersuchungen ultraschneller Schwingungsdynamiken. Bei dieser Technik wird, initiiert durch einen ersten IR-Puls (Pump- oder Anregungspuls), das durch eine Boltzmann-Verteilung definierte thermische Gleichgewicht eines Systems gestört. Eine dadurch geänderte Absorption⁴ des Systems kann durch einen zweiten, zeitlich verzögerten IR-Puls (Probe- oder Abfragepuls) abgefragt werden. Die veränderte Verteilung des Systems wird nach einer Zeit wieder in das thermische Gleichgewicht zurückkehren, was als Schwingungsrelaxation bezeichnet wird. Eine Verwendung ultrakurzer Pulse ist nötig, um eine hinreichend hohe Zeitauflösung zu erreichen, die die Beobachtung der Schwingungsrelaxation im Bereich von Femto- bis Pikosekunden zulässt. Das grundlegende Konzept der 2D-IR-Spektroskopie ist die Beobachtung der spektralen Antwort des zu untersuchenden Systems auf den Pumpimpuls auf zwei Frequenzachsen statt auf einer [11, 33, 34]. Die resultierenden Spektren werden in einem zweidimensionalen Dia-

³Für die Untersuchung chemischer Reaktionen mit Hilfe ultraschneller Spektroskopie erhielt Ahmed H. Zewail 1999 den Nobelpreis für Chemie.

⁴Das Absorptionsvermögen wird durch $A := -\log \frac{I}{I_0}$ definiert, mit I_0 als auf eine zu untersuchende Messlösung eingestrahlte Intensität und I als transmittierte Intensität (siehe Abschnitt 3.1.1).

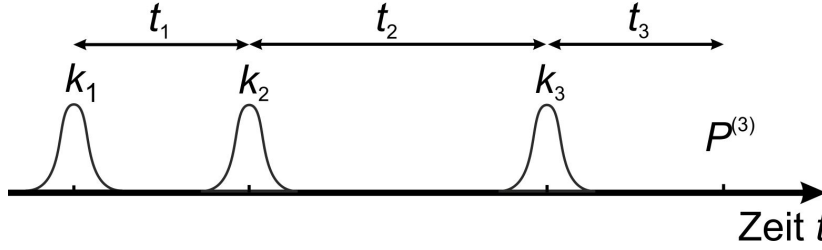


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Pulssequenz bei nichtlinearer Spektroskopie dritter Ordnung. Die Pulse besitzen jeweils einen Wellenvektor k_n und sind durch die Zeitintervalle t_n getrennt.

gramm dargestellt (im Folgenden als 2D-IR-Spektrum oder Kontur-Diagramm bezeichnet). Dazu wird bei einer gegebenen Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls die Antwort des Systems mit Hilfe des Probepulses detektiert und gegen die Pump- und die Probefrequenz aufgetragen. Die Probefrequenz bildet die Abszisse des Diagramms und die Pumpfrequenz die Ordinate.

Allgemein betrachtet induziert ein äußeres elektrisches Feld $E(r, t)$ in einem Material eine makroskopische Polarisation $P(r, t)$:

$$\begin{aligned} P &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \\ &= \epsilon_0(\chi^{(1)} E^1 + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Hier ist ϵ_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante. Die Größen $\chi^{(n)}$ sind Tensoren $(n+1)$ -ter Stufe und heißen (nicht)linear-optische Suszeptibilitäten. Man unterscheidet zwischen linear-optischen Prozessen, für deren Beschreibung $P^{(1)}$ ausreicht, und nichtlinearen Prozessen ($P^{(2)}$ und höher). In Medien mit Inversionssymmetrie verschwinden alle geradzahligen Suszeptibilitäten. Das bedeutet, dass die niedrigste Ordnung nichtlinearer Suszeptibilitäten in Gasen oder Flüssigkeiten, die dritter Ordnung ist [57]. Um nichtlineare Prozesse in einem Medium induzieren zu können, muss die Intensität des eingestrahlten elektrischen Feldes groß sein⁵. Bei der nichtlinearen Spektroskopie sind die Feldstärken der verwendeten Felder so hoch, dass die Polarisation dritter Ordnung $P^{(3)}$ einen signifikanten Beitrag zu $P(t, r)$ liefert. Die erzeugte zeitabhängige makroskopische Polarisation kreiert ein Signalfeld $E_{\text{Sig}}^{(3)}$, welches detektiert werden soll. Für ein Signal dritter Ordnung sind drei Interaktionen mit äußeren Feldern notwendig, was in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist. Die äußeren Felder sind hier durch drei Pulse mit den zugehörigen Wellenvektoren k_n beschrieben. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Pulsen bzw. der Polarisation $P^{(3)}$ werden mit t_n bezeichnet. Die ersten

⁵üblicherweise um 10^8 V/m [58]

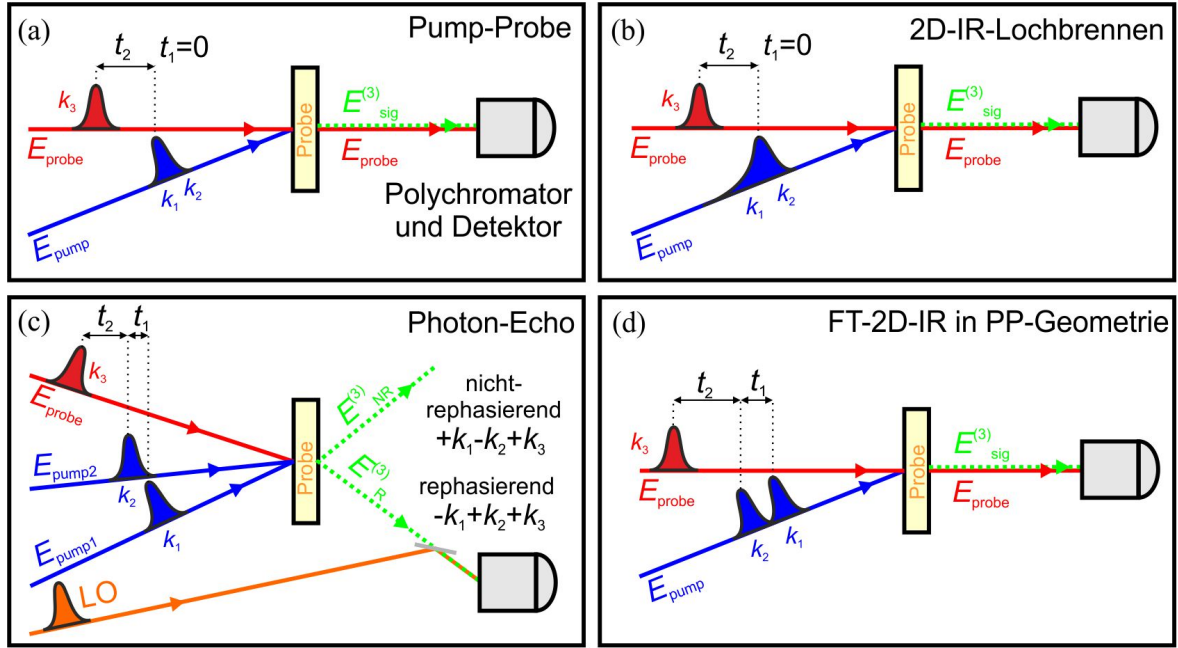


Abbildung 2.3: Schematische Aufbauten der verschiedenen im Text beschriebenen nicht-linearen Spektroskopie-Techniken. In blau sind jeweils der oder die Pumpimpulse mit Wellenvektoren k_1 und k_2 dargestellt und in rot der Probepuls mit dem Wellenvektor k_3 . Pump- und Probepuls sind jeweils durch t_2 separiert. Das Signal wird von einem Polychromator und einem Detektor aufgenommen. (a) Pump-Probe-Spektroskopie. (b) 2D-Lochbrenn-Spektroskopie. Der schmalbandige Pumpimpuls hat in der Zeitdomäne ein lorentzförmiges Profil, der Probepuls agiert als LO. (c) FT-2D-IR (Photon-Echo). Die beiden Pumpimpulse werden durch t_1 separiert. In orange ist der LO gezeigt. (d) FT-2D-IR in Pump-Probe-Geometrie. Die beiden Pulse des Pumpimpulspaars werden durch die Kohärenzzeit t_1 getrennt. Der Probepuls agiert aufgrund des kollinearen Aufbaus als LO.

beiden Interaktionen sind die Anregungs-Wechselwirkungen mit dem System, die dritte Interaktion ist die Abfrage durch den Probepuls. In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird eine heterodyne⁶ Detektion des Signals durchgeführt. Das bedeutet, dass das Signalfeld $E_{\text{Sig}}^{(3)}$ mit einer Referenzwelle bekannter Frequenz, bezeichnet als lokaler Oszillator (LO), überlagert wird und simultan mit $E_{\text{Sig}}^{(3)}$ detektiert wird. In der nichtlinearen Spektroskopie kann die Erzeugung und Detektion von $E_{\text{Sig}}^{(3)}$ experimentell auf mehrere Weisen realisiert werden, was zu verschiedenen Techniken führt. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden und sind schematisch in Abbildung 2.3a-d gezeigt. Die verwendeten Bezeichnungen für Zeitintervalle und Wellenvektoren beziehen sich auf Abbildung 2.2.

⁶Das Wort „heterodyn“ stammt von den griechischen Wörtern „hetero“ für anderes oder ungleich und „dynamis“ für Kraft. Zusammen soll es soviel wie „unterschiedliche Frequenzen“ bedeuten.

Pump-Probe-Spektroskopie Bei der eindimensionalen Pump-Probe-Spektroskopie ist $t_1 = 0$. Man verwendet nur einen Pumpimpuls. Da jedoch drei Interaktionen mit äußeren elektrischen Feldern nötig sind, um die gewünschte Polarisation $P^{(3)}$ zu erzeugen, muss der Pumpimpuls zweimal mit dem System interagieren [59]. Das elektrische Feld des Pumpimpulses wird beschrieben durch

$$E_1 \propto \left(e^{i\omega_1 t - ik_1 r} + e^{-i\omega_1 t + ik_1 r} \right). \quad (2.7)$$

Der Wellenvektor des Signalfeldes ist $k_S = k_1 + k_2 + k_3$. Für den hier beschriebenen Fall ist $k_2 = -k_1$ und damit ist $k_S = k_3$. Das Signal wird folglich in Richtung des Probepulses emittiert. Abbildung 2.3a zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Experiments.

Eine Detektion des emittierten elektrischen Feldes $E_{\text{Sig}}^{(3)}$ erfolgt direkt in der Frequenzdomäne mit Hilfe eines Polychromators und eines Multikanal-Detektors. Das Spektrometer führt dabei eine Fourier-Transformation bezüglich t_3 durch [24].

2D-IR-Lochbrenn-Spektroskopie Auch hier ist $t_1 = 0$, so dass man grundsätzlich von einem Pump-Probe-Experiment sprechen kann. Der Unterschied zur eindimensionalen Methode besteht darin, dass die Anregung frequenzselektiv erfolgt. Ein Fabry-Pérot-Etalon selektiert aus dem spektral breitbandigen Spektrum des Pumpimpulses einen schmalbandigen lorentzförmigen Bereich heraus. Am Ausgang des Etalons erhält man daher relativ lange, zeitlich exponentiell abklingende Laserpulse (siehe Abschnitt 3.1.2). Dies ist in Abbildung 2.3b durch die geänderte Pulsform im Vergleich zu den anderen Pulsen ersichtlich. In Abhängigkeit des Abstandes der beiden Etalon-Spiegel kann die Zentralwellenlänge des Pumpimpulses eingestellt werden. In der 2D-IR-Lochbrenn-Spektroskopie nach Hamm und Hochstrasser [35] wird die Pumpfrequenz ν_{pump} über den Spektralbereich der Schwingungsresonanz des zu untersuchenden Systems variiert. Man spricht im Fall der 2D-IR-Lochbrenn-Spektroskopie auch von einer Doppelresonanztechnik.

Fourier-Transform-2D-IR Für die Fourier-Transform-2D-IR-Spektroskopie (FT-2D-IR) ist $t_1 \neq 0$ und man verwendet drei Pulse. Bei den ersten beiden Pulsen handelt es sich um zwei Pumpimpulse und der dritte Puls ist der Probepuls. Ein FT-2D-IR-Experiment kann entweder in Photon-Echo-Geometrie oder in der Pump-Probe-Geometrie durchgeführt werden. Die Abbildungen 2.3c und d zeigen beide Möglichkeiten. In beiden Fällen wird das Signal in Abhängigkeit von t_1 und t_3 detektiert. Anschließend wird das Signal bezüglich t_1 und t_3 Fourier-transformiert. Häufig wird allerdings

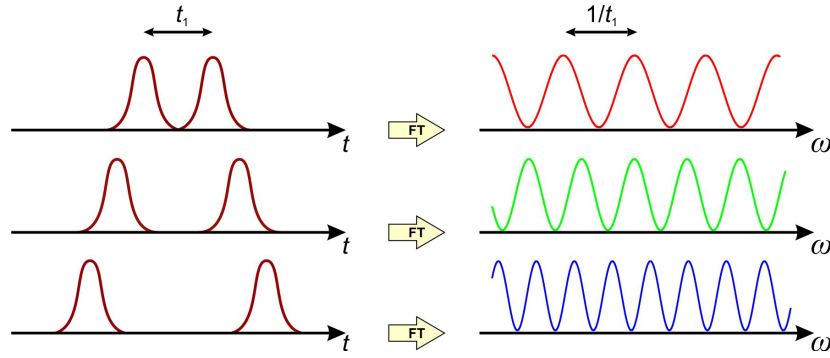


Abbildung 2.4: Vereinfachte Darstellung zur Generierung der Anregungsfrequenzen durch unterschiedliche Verzögerungszeiten t_1 der beiden Pumppulse zueinander. Links sind die zwei Pumppulse gegen die Zeit aufgetragen, ihr zeitlicher Abstand ist die Kohärenzzeit t_1 . Nach der Fourier-Transformation (FT) ergeben sich für die verschiedenen t_1 unterschiedliche Frequenzen (rechts). Die Periode der Oszillationen ist jeweils $1/t_1$.

die Fourier-Transformation nach t_3 durch die Verwendung eines Polychromators und eines Detektors ersetzt, wie es für die Pump-Probe-Spektroskopie bereits beschrieben wurde. Es handelt sich dann um ein Experiment in der Zeit-Frequenzdomäne.

Zur Anregung werden zwei zeitlich gegeneinander verzögerte Pumppulse verwendet. Die Fourier-Transformation zweier zueinander phasenkohärenter δ -förmiger Pulse in der Zeitdomäne entspricht einem cosinusförmigen Spektrum in der Frequenzdomäne⁷, dessen Periode umgekehrt proportional zur Zeitverzögerung t_1 ist, wie es in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Verwendet man lediglich eine Zeitverzögerung t_1 zwischen den beiden Pumppulsen, so werden im zu untersuchenden System Übergänge angeregt, die in Resonanz mit einem der Maxima der Fourier-Transformierten der Pumppulse sind. Übergänge, die resonant mit einem Minimum sind, werden nicht angeregt. Ändert man die Zeitverzögerung t_1 kontinuierlich, so ergeben sich verschiedene cosinusförmige Spektren, die sukzessive verschiedene Spektralbereiche der Resonanz anregen. Die spektrale Auflösung zu einer Zeit t_1 , gemessen durch den Abstand zweier Maxima beträgt $\Delta\omega = \frac{1}{2t_1}$. Je länger t_1 ist, desto kleiner ist demnach das Frequenzintervall $\Delta\omega_1$ entlang der Pumpachse. Die Länge der Kohärenzzeit kann demnach so gewählt werden, dass sie einer gewünschten spektralen Auflösung der Pumpachse entspricht⁸.

Photon-Echo Bei der FT-2D-IR-Spektroskopie in Photon-Echo-Geometrie wird das Signalfeld $E_{\text{sig}}^{(3)}$ aufgrund einer Phasenanpassungsbedingung in zwei verschiedene Richtungen emittiert, wie es Abbildung 2.3c zeigt. $E_{\text{sig}}^{(3)}$ entsteht wiederum durch die Wech-

⁷ $\delta(t - t_0) + \delta(t + t_0) \xrightarrow{FT} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos(\omega t_0)$

⁸Ein t_1 von 1 ps entspricht einem $\Delta\omega$ von 16 cm^{-1} , bei 5 ps reduziert sich $\Delta\omega$ auf etwa 3.3 cm^{-1} .

selwirkung von drei E-Feldern mit dem Medium. Anhand der zugehörigen Wellenvektoren k_n ergibt sich für das resultierende $E_{\text{sig}}^{(3)}$ ein $k_{\text{Sig}} = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3$. Darin steckt die Annahme der „rotating wave approximation“. Danach können entweder die Anteile des elektrischen Feldes $e^{-i\omega t + ikr}$ oder $e^{i\omega t - ikr}$ auf das System wirken, aber nicht beide (siehe Gleichung 2.7). Für die 2D-IR-Spektroskopie werden die zwei Richtungen $-k_1 + k_2 + k_3$ und $+k_1 - k_2 + k_3$ als rephasierende und nicht-rephasierende Anteile des Spektrums verwendet. Um ein rein absorptives zweidimensionales Spektrum zu erhalten, ist sowohl die Detektion der rephasierenden als auch der nicht-rephasierenden Beiträge notwendig [33]. Durch Addition beider Anteile erhält man das rein absorptive Spektrum, durch Subtraktion beider das dispersive Spektrum. Experimentell wird der Aufbau in der Regel so gestaltet, dass die zeitliche Reihenfolge der Pumppulse umgekehrt werden kann, was eine Detektion der rephasierenden und nicht-rephasierenden Anteile in gleicher Richtung erlaubt [24]. Für die Pump-Probe-Spektroskopie und die 2D-IR-Lochbrenn-Spektroskopie werden aufgrund des kollinearen Aufbaus rephasierende und nicht-rephasierende Anteile in die gleiche Richtung emittiert und können somit gleichzeitig detektiert werden.

FT-2D-IR in Pump-Probe-Geometrie Eine Kombination von Pump-Probe-Technik mit der Photon-Echo-Spektroskopie ist in Abbildung 2.3d zu sehen. Das Pumpimpuls-paar wird durch ein Interferometer (z. B. Michelson [60] oder Mach-Zehnder [61]) mit einem variablen zeitlichen Abstand t_1 erzeugt. Die beiden Pumppulse sind aufgrund des Interferometer-basierten Aufbaus kollinear. Der Probepuls agiert gleichzeitig als LO und das Signalfeld wird in Richtung des Probepulses emittiert.

Im Vergleich zum Photon-Echo Aufbau ist das 2D-IR-Experiment in Pump-Probe Geometrie übersichtlicher, da nur zwei statt vier Strahlen existieren. Wesentliche Vorteile gegenüber dem Doppelresonanzexperiment sind z.B. eine verbesserte Zeitauflösung bei gleichzeitiger verbesserter spektraler Auflösung der Pumpfrequenz und eine schnellere Datenaufnahme [24, 61].

2.3.1 Phänomenologische Beschreibung

Eine mathematische Beschreibung der 2D-IR-Spektroskopie kann durch nichtlineare Antworttheorie erfolgen. Darauf soll in dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen werden. Eine ausführliche Abhandlung des Themas findet sich in der weiterführenden Literatur [24, 31] oder bei S. Knop [62] und M. Olschewski [63]. Eine intuitive Betrachtung der 2D-IR-Spektroskopie und der resultierenden 2D-Spektren ergibt sich aus der Beschreibung von Molekülen in verschiedenen Schwingungszuständen.

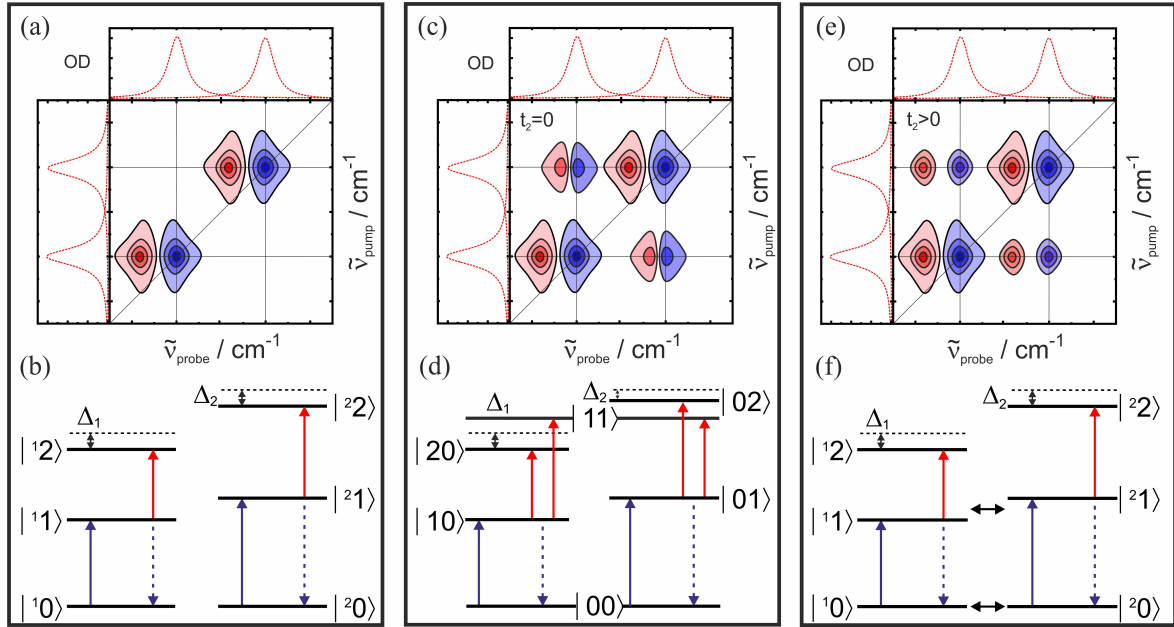


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von 2D-IR-Signalen. (a) Zwei unabhängige Oszillatoren, (c) ein Molekül mit zwei Oszillatoren (Kopplung) und (e) zwei Moleküle mit jeweils einem Oszillator (Austausch). In (b), (d) und (f) sind die zugehörigen Termschemata gezeigt. Ein blauer Pfeil kennzeichnet ein Ausbleichen des Grundzustands oder eine stimulierte Emission aus dem ersten angeregten Zustand. Ein roter Pfeil beschreibt die anharmonisch verschobene Absorption des ersten angeregten Zustands.

Dazu sollen zunächst die Pump-Probe-Signale für einen einzelnen Oszillator erläutert werden. Abbildungen 2.5a und b beschreiben je das resultierende Spektrum und das dazugehörige Termschema. Ausgegangen wird von einem Drei-Niveau-System mit einem Grundzustand $|0\rangle$, einem ersten $|1\rangle$ und einem zweiten angeregten Zustand $|2\rangle$. Im thermischen Gleichgewicht befinden sich alle Moleküle im Grundzustand $|0\rangle$. Ein infraroter Pumpimpuls regt die Moleküle von $|0\rangle$ in den ersten angeregten Zustand $|1\rangle$ an. Ein Abtasten des aus dem Gleichgewicht gebrachten Systems führt zu drei Signalbeiträgen: (1) Nach Anregung durch den Pumpimpuls befinden sich weniger Moleküle in $|0\rangle$ als davor. Der zeitlich verzögerte Probepuls wird weniger stark absorbiert als ohne vorangehenden Pumpimpuls. Da typischerweise Differenzspektren (Differenz einer Absorption mit und ohne Pumpimpuls) gemessen werden, ist das Vorzeichen dieses Signals negativ. Es wird als Ausbleichen („Bleach“) bezeichnet und wird im 2D-Spektrum in blau eingefärbten Konturen dargestellt. (2) Ausgehend vom ersten angeregten Zustand kann der Probepuls auch eine Emission zurück in den Grundzustand induzieren. Im Differenzspektrum ergeben sich ebenfalls negative Beiträge, da durch stimulierte Emission bei der Übergangsfrequenz die durch die Probe transmittierte Intensität erhöht wird. Im Termschema in Abbildung 2.5b ist der Signalbeitrag der stimulierten Emission mit

einem blau gestrichelten Pfeil dargestellt. (3) Nach der Anregung durch den Pumpimpuls befinden sich mehr Moleküle im ersten angeregten Zustand, als vor der Anregung. Daher stehen relativ mehr Moleküle für einen Übergang von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ zur Verfügung. Im Differenzspektrum erscheinen diese Signale aufgrund ihres positiven Vorzeichens in rot. Infolge der Anharmonizität des Potentials werden diese Signale im absorptiven Spektrum bei kleineren Probe-Frequenzen sichtbar (Diagonalanharmonizität). Im Termschema in Abbildung 2.5b ist die Lage des zweiten angeregten Zustands im hypothetisch harmonischen Schwingungspotential gestrichelt dargestellt. Die Anharmonizität Δ ist die Energie zwischen diesem Zustand und dem anharmonisch abgesenkten zweiten angeregten Zustand. Würde eine solche Anharmonizität nicht existieren, lägen Ausbleichen des Grundzustands/stimulierte Emission und transiente Absorption bei der gleichen Übergangsfrequenz und würden sich in einem Spektrum gegenseitig auslöschen.

Im folgenden Fall teilen sich zwei gekoppelte Oszillatoren einen gemeinsamen Grundzustand $|00\rangle$ und einen Kombinationston $|11\rangle$, was im Termschema in Abbildung 2.5d deutlich wird. Nach Anregung eines Oszillators mit dem Pumpimpuls, kann der Probenimpuls die bereits beschriebenen Signale induzieren. Das sind das Grundzustandsausbleichen, die stimulierte Emission und die transiente Absorption des ersten angeregten Zustands. Zusätzlich erfasst der Probenimpuls Nicht-Diagonal-Signale. Da sich beide Oszillatoren den gemeinsamen Grundzustand $|00\rangle$ teilen, kommt es beim Anregen des Übergangs $|00\rangle \rightarrow |10\rangle$ daher ebenfalls zum Ausbleichen des Übergangs $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$. Zum anderen kann es vom jeweils ersten angeregten Zustand $|10\rangle$ bzw. $|01\rangle$ durch Absorption zu einem Übergang in den Kombinationston $|11\rangle$ kommen. Das bedeutet, dass ein charakteristisches Kreuzsignalmuster für gekoppelte Systeme in 2D-Spektren durch Anregung aus bzw. in gemeinsame Zustände auftritt. Es erscheint instantan nach der Interaktion mit dem Pumpimpuls, was in Abbildung 2.5c durch die Wartezeitangabe $t_2 = 0$ deutlich gemacht ist. Diese Zeit entspricht der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probenimpuls.

Kreuzsignale können auch dynamisch in dem 2D-Spektrum erscheinen, was im Allgemeinen einen chemischen Austausch als Ursache hat [15, 26, 64]. Dieser Fall ist in Abbildung 2.5e und f gezeigt. Zwei Moleküle haben jeweils einen Oszillator. Aufgrund der Anregung durch den Pumpimpuls wird ein Molekül in den Zustand $|^11\rangle$ gehoben und für die Zeit der Schwingungslebensdauer „markiert“. Findet auf der Zeitskala der Schwingungslebensdauer ein chemischer Austausch statt⁹, ändert das Molekül seine spektroskopischen Eigenschaften, behält jedoch seine Markierung durch den Pump-

⁹z.B. durch verschiedene Arten von Isomerisierung

puls. Im Vergleich zu vor dem Austausch wird es nun aber bei einer veränderten Probenfrequenz detektiert. Die Kreuzsignale erscheinen erst nach einer für den Austausch charakteristischen Verzögerungszeit.

2.3.2 Ab initio Simulationen

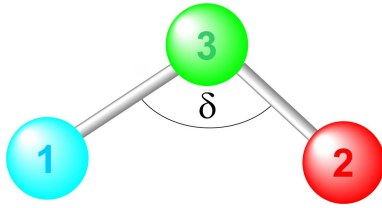
Im folgenden Abschnitt soll eine Verfahrensweise zur ab initio Simulation von 2D-IR-Spektren vorgestellt werden. Die Informationen, die benötigt werden, um solche Simulationen durchführen zu können, stecken in der Potentialoberfläche („potential energy surface“, PES) und der Dipolmomentoberfläche („dipole moment surface“, DMS) des zu untersuchenden Systems. Aus der PES erhält man die gesuchten Energiezustände. Die DMS liefert die Übergangswahrscheinlichkeiten. Beide Oberflächen sind durch quantenchemische Rechnungen zugänglich. In dieser Arbeit wird für die Modellchemie ausschließlich Dichtefunktionaltheorie (DFT) [28] verwendet. Die DFT ist eine etablierte Methode zur Berechnung von Eigenschaften von Vielelektronensystemen. Es ist hier nicht notwendig, die vollständige Schrödingergleichung für ein Vielteilchen-System zu lösen. Die zentrale Idee der DFT ist der Zusammenhang zwischen elektronischer Energie und Elektronendichte eines Systems. Hohenberg und Kohn [65] konnten zeigen, dass die Grundzustandsenergie und andere Eigenschaften eines Systems eindeutig durch die Elektronendichte $\rho(r)$ identifiziert werden. In anderen Worten ist die Energie ein eindeutiges Funktional von $\rho(r)$. Ziel ist es, die Elektronendichte zu bestimmen [66] und daraus alle weiteren gewünschten Eigenschaften abzuleiten. Eine ausführliche Abhandlung über DFT und weitere theoretische Berechnungsverfahren findet sich beispielsweise in [27]. Alle in dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen werden mit Hilfe des Programmpakets ORCA [67] durchgeführt.

2.3.2.1 Energiezustände

Der Hamiltonoperator lautet $H = T + V$, wobei T ein Operator der kinetischen Energie und $V(r)$ das Potential in Abhängigkeit der Ortskoordinate r ist. In harmonischer Näherung ist

$$V(r_i) = \sum_i f_i r_i^2. \quad (2.8)$$

Ein reales Potential kann nicht vollständig durch eine Parabel nachgebildet werden, wie es in Abbildung 2.1 bereits dargestellt ist. Lediglich für kleine Auslenkungen um die Gleichgewichtslage ist eine quadratische Approximation zur Anpassung ausreichend. Da jedoch nicht-harmonische Beiträge zur Simulation von 2D-IR Spektren nötig sind, muss das Potential zu höheren Ordnungen in Kernkoordinaten der lokalen Moden



$$W_{11} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3}$$

$$W_{22} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}$$

$$W_{12} = \frac{1}{m_3} \cdot \cos \delta,$$

Abbildung 2.6: Beliebiges nichtlineares, dreiatomiges Molekül mit den dazugehörigen Elementen der Wilsonmatrix W_{11} , W_{22} und W_{12} , die sich aus der reziproken Masse $1/m_i$ und dem Winkel δ errechnen.

entwickelt werden¹⁰. Um eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Spektren zu erhalten, hat sich in früheren Arbeiten eine Reihenentwicklung des Potentials zur sechsten Ordnung der Koordinaten von Interesse als ausreichend erwiesen [30, 68]. So ergibt sich der Hamiltonoperator für eine anharmonische Schwingung für eine Auswahl an internen Koordinaten r_s , wobei $s = i, j, k, l, m, n$ (ganze Zahlen von 1 bis $3N - 6$) ist, zu

$$H = T + V \quad (2.9)$$

$$= \sum_i^{3N-6} \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{ij}^{3N-6} \frac{1}{2} W_{ij} p_i p_j$$

$$+ V_0 + \frac{1}{2!} \sum_{ij}^{3N-6} f_{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^{3N-6} f_{ijk} r_i r_j r_k$$

$$+ \frac{1}{4!} \sum_{ijkl}^{3N-6} f_{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \frac{1}{5!} \sum_{ijklm}^{3N-6} f_{ijklm} r_i r_j r_k r_l r_m + \frac{1}{6!} \sum_{ijklmn}^{3N-6} f_{ijklmn} r_i r_j r_k r_l r_m r_n.$$

Hier ist p_i ein zu der Koordinate r_i konjugierter Impuls, und W_{ij} sind Elemente der Wilson-Matrix [69, 70]. Die Berechnung von W_{ij} ist für ein beliebiges nichtlineares, dreiatomiges Molekül in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Die Elemente beschreiben kinetische Kopplungen [71]. V_0 ist die Nullpunktsenergie. Danach folgen die Terme höherer Ordnung der Taylorentwicklung des Potentials. Der Term erster Ordnung entfällt, da die Entwicklung um die Gleichgewichtslage (Minimum) r_0 durchgeführt wird und $\frac{\partial V}{\partial r}$ an der Stelle r_0 null ist. Die Kraftkonstanten n -ter Ordnung $f^{(n)}$ sind durch

$$f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)} = \left(\frac{\partial^n V}{\partial r_{s_1} \partial r_{s_2} \dots \partial r_{s_n}} \right)_0 \quad (2.10)$$

¹⁰ $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n$, wobei $f^{(n)}(x_0)$ die n -te Ableitung von $f(x)$ an der Stelle x_0 ist.

gegeben. Um die Kraftkonstanten $f^{(n)}$ aus Gleichung 2.9 für ein System zu quantifizieren, wird die Potentialoberfläche durch ein Polynom sechster Ordnung angepasst (siehe Anhang A).

Zur Vereinfachung der nachfolgenden Rechnungen, ist eine Transformation von des Hamiltonoperators in Leiteroperatoren (auch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a^\dagger, a) durchzuführen. Im Folgenden werden die Leiteroperatoren kurz eingeführt. Eine ausführliche Beschreibung findet sich beispielsweise in [72]. Für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator der Masse m und der Kreisfrequenz ω lautet der Hamiltonoperator

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 r^2. \quad (2.11)$$

Der Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik wird vollzogen, indem die Operatoren P und R gemäß

$$P^2 = \frac{p^2}{2m\hbar\omega} \quad (2.12)$$

$$R^2 = \frac{m\omega}{2\hbar} r^2$$

definiert werden. P und R sind hermitesch und erfüllen eine Kommutatorrelation $[R, P] = i\hbar$. Damit wird der Hamiltonoperator aus Gleichung 2.11 zu

$$H = \hbar\omega(P^2 + R^2). \quad (2.13)$$

Durch Umformung und unter Verwendung der Kommutatorrelation ergibt sich

$$H = \hbar(R - iP)(R + iP) + \frac{1}{2}\hbar\omega. \quad (2.14)$$

Dabei ist $(R - iP) = a^\dagger$ (Erzeugungsoperator) und $(R + iP) = a$ (Vernichtungsoperator). Setzt man die Definitionen für Orts- und Impulsoperator aus Gleichung 2.12 je in die letztgenannten Ausdrücke für a^\dagger und a ein, erhält man

$$\begin{aligned} a^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(r - \frac{i}{m\omega} p \right) \\ a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(r + \frac{i}{m\omega} p \right). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Operatoren a und a^\dagger werden auch als Leiteroperatoren bezeichnet. Entsprechend

ergibt sich für r und p

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a) \\ p &= i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a^\dagger - a). \end{aligned} \quad (2.16)$$

Der Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillator resultiert unter Verwendung von Gleichung 2.16 zusammen mit einer Kommutatorrelation $[a, a^\dagger] = 1$ in

$$\begin{aligned} H &= \frac{\hbar\omega}{2}(a^\dagger a + a a^\dagger) = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}) \\ &= \hbar\omega(N + \frac{1}{2}), \end{aligned} \quad (2.17)$$

wobei $N = a^\dagger a$ ein Besetzungszahloperator ist. Für N soll $|n\rangle$ ein Eigenzustand mit dem Eigenwert n sein ($N|n\rangle = n|n\rangle$) [72]. Außerdem gilt

$$\begin{aligned} a|n\rangle &= \sqrt{n}|n-1\rangle \\ a^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Wenn der Erzeugungsoperator a^\dagger auf einen Zustand $|n\rangle$ wirkt, konvertiert a^\dagger diesen Zustand in $|n+1\rangle$, welcher dem nächsthöheren Zustand entspricht. Gleichermäßen konvertiert der Vernichtungsoperator a den Zustand $|n\rangle$ in $|n-1\rangle$ [73]. Somit ergibt sich ein Mechanismus alle Eigenzustände des Hamiltonoperators zu erhalten, wenn einer von ihnen bekannt ist. Der Hamiltonoperator aus Gleichung 2.9 kann mit Hilfe der Definitionen für Leiteroperatoren aus Gleichungen 2.16 transformiert werden und ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{4} \sum_i \hbar\omega_i (a_i^\dagger - a_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hbar\gamma'_{ij} (a_i^\dagger - a_i)(a_j^\dagger - a_j) \\ &\quad + V_0 + \frac{1}{4} \sum_i \hbar\omega_i (a_i^\dagger + a_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \hbar\varphi_{ij} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j) \\ &\quad + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} g_{ijk} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k) \\ &\quad + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k)(a_l^\dagger + a_l) \\ &\quad + \frac{1}{5!} \sum_{ijklm} g_{ijklm} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k)(a_l^\dagger + a_l)(a_m^\dagger + a_m) \\ &\quad + \frac{1}{6!} \sum_{ijklmn} g_{ijklmn} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k)(a_l^\dagger + a_l)(a_m^\dagger + a_m)(a_n^\dagger + a_n). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Hier ist ω_i die harmonische Kreisfrequenz. Anhang A beschreibt die Überführung von Gleichung 2.9 in Gleichung 2.19 detailliert. Durch die Transformation ergeben sich in Abhängigkeit der Kraftkonstanten $f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ aus Gleichung 2.9 neue Konstanten $g_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$, welche sich wie folgt berechnen:

$$g_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)} = \sqrt{\frac{\hbar^n}{(2m_{s_1}\omega_{s_1}2m_{s_2}\omega_{s_2}\dots2m_{s_n}\omega_{s_n})}} f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}. \quad (2.20)$$

Alle Vorfaktoren $g_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ werden in Einheiten der Energie angegeben¹¹. Die Frequenz (in cm^{-1}) ν_i errechnet sich aus der Kraftkonstante f_{ii} zu

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{f_{ii}}{m_i}}. \quad (2.21)$$

Die Größen γ'_{ij} und φ_{ij} in Gleichung 2.19 sind Kopplungsparameter. Eine Kopplung β_{ij} zwischen zwei lokalisierten Schwingungen entsteht aus der Korrelation von der Elektronendichte an einer Position des betrachteten Moleküls mit einer anderen Kernkoordinate. Die Kopplung besteht aus einem kinetischen (γ'_{ij}) und einem potentiellen Term (φ_{ij}). Der Parameter γ'_{ij} kommt durch kovalente Bindungen zustande (bindungsinduziert), und φ_{ij} wird durch elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen [74]. Die Kopplung bzw. die dazugehörigen Parameter errechnen sich zu [70, 75]

$$\beta_{ij} := \gamma'_{ij} - \varphi_{ij} \quad (2.22)$$

$$\gamma'_{ij} = -\frac{1}{2} \frac{W_{ij}\sqrt{\omega_i\omega_j}}{\sqrt{W_{ii}W_{jj}}}$$

$$\varphi_{ij} = \frac{1}{2} \frac{f_{ij}\sqrt{\omega_i\omega_j}}{\sqrt{f_{ii}f_{jj}}}.$$

Die G-Matrix und damit auch γ'_{ij} hängen nur von der Geometrie des untersuchten Moleküls ab. Um γ'_{ij} zu berechnen, benötigt man die quantenchemisch optimierte Struktur des Moleküls. Der potentielle Term φ_{ij} wird aus den Kraftkonstanten berechnet.

Im Folgenden soll die Anwendung von Gleichung 2.19 für den Fall zweier bilinear gekoppelter, harmonischer Oszillatoren, das heißt ohne kinetischen Beitrag γ'_{ij} ($\beta_{ij} =$

¹¹Die Konstanten $g_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ sind in Einheiten der Energie angegeben, wohingegen die Konstanten $f_{k_1 k_2 \dots k_n}^{(n)}$ die Einheit J/m^n besitzen. Sollten die Werte für f über Rechnungen aus quantenchemischen Programmen und deren Anpassung bestimmt worden sein, so ist darauf zu achten, die Energieeinheiten umzurechnen ($1\text{Eh} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = 4.35974 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, wobei m_e die Elektronenmasse und a_0 der Bohrsche Radius sind).

$-\varphi_{ij}$), veranschaulicht werden. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.19 zu

$$H = -\frac{1}{4} \sum_i^2 \hbar \omega_i (a_i^\dagger - a_i)^2 + \frac{1}{4} \sum_{ij, i=j} \hbar \omega_i (a_i^\dagger + a_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \hbar \varphi_{ij} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j) \quad (2.23)$$

Hier ist zusätzlich die Nullpunktsenergie V_0 bereits abgezogen. Der Hamiltonoperator wird in einer harmonischen Basis $|\Psi\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle$ konstruiert. Damit ergibt sich die Matrix $\langle n_1 | \langle n_2 | H | n_1 \rangle | n_2 \rangle$. Betrachtet man den Hamiltonoperator mit maximal zwei Quanten in jeder Mode, ergeben sich sechs Basiszustände. Mit dieser Basis und abzüglich der Nullpunktsenergie ist die Hamiltonmatrix

$$H = \left(\begin{array}{c|cc|ccc} 0 & & & & & & \\ \hline & \hbar\omega_1 & \beta_{12} & & & & \\ & \beta_{12} & \hbar\omega_2 & & & & \\ \hline & & & 2\hbar\omega_1 & 0 & \sqrt{2}\beta_{12} & \\ & & & 0 & 2\hbar\omega_2 & \sqrt{2}\beta_{12} & \\ & & & \sqrt{2}\beta_{12} & \sqrt{2}\beta_{12} & \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 & \end{array} \right). \quad (2.24)$$

Die Hamiltonmatrix lässt sich in drei Blöcke H_0 , H_1 und H_2 einteilen, wie es in Gleichung 2.24 durch vertikale und horizontale Linien verdeutlicht wird. Der erste Block H_0 ist der Grundzustand. Die Hamiltonmatrix für die einfach und zweifach angeregten Zustände wird jeweils durch H_1 bzw. H_2 beschrieben. Diagonalisiert man die Hamiltonmatrix durch eine unitäre Transformation mit den Operatoren U und U^T , so erhält man

$$U^T H U = \left(\begin{array}{c|cc|ccc} 0 & & & & & & \\ \hline & \hbar\omega'_1 & & & & & \\ & & \hbar\omega'_2 & & & & \\ \hline & & & 2\hbar\omega'_1 & & & \\ & & & & 2\hbar\omega'_2 & & \\ & & & & & \hbar\omega'_1 + \hbar\omega'_2 & \end{array} \right), \quad (2.25)$$

wobei $\omega'_1 = \omega_1 - \beta_{12}$ und $\omega'_2 = \omega_2 + \beta_{12}$ ist. Die Energieeigenwerte können nun direkt auf der Diagonalen von Matrix 2.25 abgelesen werden. Die Energien der zweifach angeregten Zustände, die den ersten beiden Einträgen in H_2 entsprechen, sind das Doppelte der Energien ihrer jeweiligen ersten angeregten Zustände in H_1 . Die Energie des Kombinationstons, welcher der letzte Eintrag in der Diagonalen ist, ergibt sich aus

der Summe der beiden ersten angeregten Zustände. Die Potentialoberfläche, die für diese Hamiltonmatrix angenommen wurde, ist völlig harmonisch, daher gibt es keine anharmonischen Verschiebungen. Werden Terme höher als die zweite Ordnung in r_s in den Hamiltonoperator einbezogen, ergeben sich Anharmonizitäten, da die zugehörige Potentialoberfläche dann nicht mehr harmonisch ist (vergleiche Gleichung A.10).

2.3.2.2 Übergangswahrscheinlichkeiten

Bei Kenntnis der Energiezustände lassen sich die Frequenzen der spektralen Übergänge ausrechnen. Zur vollständigen Simulation von 2D-Spektren ist eine Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Zuständen notwendig. Strahlung kann beim Übergang zwischen zwei Zuständen emittiert oder absorbiert werden, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Übergang ungleich Null ist. Da die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelements ist, lassen sich relative Intensitäten bestimmen, wenn man die Matrixelemente für die entsprechenden Übergänge kennt [52].

Analog zu der Potentialoberfläche kann eine Übergangsdipoloberfläche bestimmt werden. Die DMS wird in Abhängigkeit der gleichen internen Koordinaten r_s wie die PES bestimmt und durch eine Ebene approximiert. D.h. die Taylorentwicklung des Übergangsdipols μ in r_s wird nach der linearen Ordnung abgebrochen [30, 76]:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial r_s} \right)_0 r_s. \quad (2.26)$$

Wird für Gleichung 2.26 eine Transformation in Leiteroperatoren durchgeführt, erhält man unter Vernachlässigung des konstanten Terms μ_0 [76] für den Dipoloperator den Ausdruck

$$\mu = \sum_i D_i (a_i^\dagger + a_i), \quad (2.27)$$

mit $D_i = \left(\frac{\partial \mu}{\partial r_i} \right)_0 \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2m_i\omega_i}}$. Wird der Dipoloperator in der gleichen Basis wie der Hamiltonoperator konstruiert, so ergibt sich die Übergangsdipolmatrix

$$\mu = \begin{pmatrix} & \mu_1 & \mu_2 & \\ \mu_1 & & & \sqrt{2}\mu_1 & 0 & \mu_2 \\ \mu_2 & & & 0 & \sqrt{2}\mu_2 & \mu_1 \\ & \sqrt{2}\mu_1 & 0 & & & \\ & 0 & \sqrt{2}\mu_2 & & & \\ & \mu_2 & \mu_1 & & & \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Durch die gleiche unitäre Transformation U , die die Hamiltonmatrix diagonalisiert, lässt sich die Übergangsdipolmatrix transformieren [24]. Danach ergeben sich für jeden Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand, sowie vom ersten in den zweiten angeregten Zustand die Übergangsdipolmomente.

3 Experimentelle Methoden

In den folgenden Abschnitten soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der 2D-IR-Lochbrenn-Spektroskopie und der 2D-FT-Spektroskopie in Pump-Probe-Geometrie eingegangen werden. Diese experimentellen Techniken sind in Kapitel 2.3 eingeführt worden. Die Anregung des zu untersuchenden Systems erfolgt je nach Methode entweder mit einem schmalbandigen oder zwei breitbandigen Pumppulsen. Beide Anregungsmöglichkeiten sollen im Folgenden erläutert werden.

Der Aufbau wird hinsichtlich seiner Pulsdauern und der damit verbundenen Zeitauflösung charakterisiert. Zuletzt werden die verwendeten Chemikalien und die Präparationen der Messlösungen vorgestellt.

3.1 Aufbau des zeitaufgelösten 2D-IR-Experiments

Die 2D-IR-Spektroskopie wird mit Hilfe einer eigens dafür konzipierten Pump-Probe-Apparatur durchgeführt. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich alle in diesem Kapitel verwendeten Abkürzungen von Bauteilen auf diese Abbildung. Als Lichtquelle dient ein Titan-Saphir-Lasersystem (Ti:Sa, CPA 2001, Clark MXR), welches Pulse bei der Wellenlänge von 775 nm und der Energie von etwa 800 μJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz liefert. Ihre Pulsdauer liegt bei 150 fs. Der den CPA 2001 verlassende Strahl wird im Intensitätsverhältnis 2:1 in einen Pump- und einen Probeanteil aufgespalten. Um Anregungspulse zu erzeugen, wird ein kommerzieller optisch parametrischer Verstärker („optical parametrical amplification“, OPA [77, 78], „Travelling Wave Optical Parametrical Amplifier of Superfluorescence“, TOPAS, Light Conversion) mit anschließender Differenzfrequenzzerzeugung („difference frequency generation“, DFG [77, 78]) verwendet. Zur Erzeugung der infraroten Probepulse wird ein zweistufiger OPA, ebenfalls mit anschließender DFG, verwendet. Er wurde von J. Seehusen im Zuge ihrer Dissertation [79] in Anlehnung an Arbeiten von Hamm [80] und Kaundl [81] realisiert. Nach Passieren beider OPAs resultieren Paare von Pump- und Probepulsen im mittleren Infrarot von 2.4 μm bis 8 μm und mit einer Bandbreite von 100-150 cm^{-1} (volle Halbwertsbreite, „FWHM“). Der Pumpstrahl wird über einen computergesteuerten Li-

nearversteller (Nanomover, Melles Griot, im Folgenden LVW für „Linearversteller für die Wartezeit“) geleitet, um die Zeitverzögerung t_2 zwischen Anregungs- und Abfragepuls zu erreichen. Eine Zeitverzögerung von 1 ps entspricht einem Wegunterschied von ungefähr 0.3 mm.

Der Probearm wird in einen Signal- und Referenzstrahl aufgespalten. Die Referenzpulse treffen die Messlösung zeitlich vor den Pump- und Signalpuls und überlagern mit ihnen räumlich nicht. Die Abschwächung der Referenzpulse ist damit ein Maß für die Absorption der Messlösung im Gleichgewicht.

Pump-, Probe- und Referenzstrahl werden über einen 90° off-axis Parabolspiegel mit einer Fokusslänge von 50.8 mm (Janos Technology, effektive Fokusslänge 101.6 mm) gemeinsam in eine Zelle fokussiert, in der sich die zu untersuchende Messlösung befindet. Der Pumpstrahl wird nach dem Durchgang durch die Zelle blockiert, während Signal- und Referenzstrahl auf den Eingangsspalt eines Polychromators (AMKO Multimode 4, $f = 0.2$ m) mit anschließender Infrarot-Detektionseinheit („MCT-Array“) kollimiert werden. Dieses System besteht aus einem zweizeiligen Detektor (HgCdTe, MCT-6400, InfraRed Associates, 2×32 Pixel zu je 0.5×2.5 mm) sowie einem Datenerfassungssystem (IR-6416, Infrared-Systems, 2×32 Kanäle für die Pixel sowie 16 weitere Kanäle für externe Signale). Das MCT-Array hat im Zusammenhang mit dem Monochromator und einem gewählten Gitter mit 300 l/mm eine Auflösung von 8.6 nm pro Pixel. Die zwei Zeilen des Detektors liefern je einen zur Intensität proportionalen Strom für den Signal- bzw. Referenzpuls. Im Folgenden wird daher der Begriff Intensität als Detektionsgröße verwendet.

Um die Puls-zu-Puls-Stabilität der OPAs kontrollieren zu können, stehen im Experiment mehrere Analyse-Einheiten zur Verfügung. Nach der Erzeugung der Pump- und Probepulse werden die nach der DFG verbleibenden Anteile der Signalwellen der OPAs aus den Strahlen ausgekoppelt. Durch einen Klappspiegel (K2) wird zwischen den Signalwellen der Pump- und Probepulse gewählt. Eine Germanium-Photodiode (PD1, GM8, GPD Optoelectronics) misst die Intensitäten der Pulse. Mit Hilfe eines Monochromators (Bausch&Lomb, 33-86-76, 600 l/mm) und eines Detektors (Hamamatsu, S3901-512Q, 512 Pixel) können die durch einen β -Bariumborat-Kristall (BBO_Q, SHG 600, Typ I, $5 \times 5 \times 0.1$ mm³, $\theta = 37^\circ$) frequenzverdoppelten Spektren der Signalwellen der OPAs auf einem Oszilloskop betrachtet werden. Ein in der Arbeitsgruppe gebautes Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) kann die Spektren der Pump- und Probepulse im mittleren Infrarot (MIR) darstellen.

Da es sich bei dem Pump- und Probestrahl um infrarotes Licht in einem Wellenlängenbereich von 2.4 μ m bis 8 μ m handelt, welches für ein menschliches Auge nicht sichtbar ist, wird ein Helium-Neon-Laser (HeNe, Melles Griot, 7.5 mW, 632 nm) als Justagehilfe

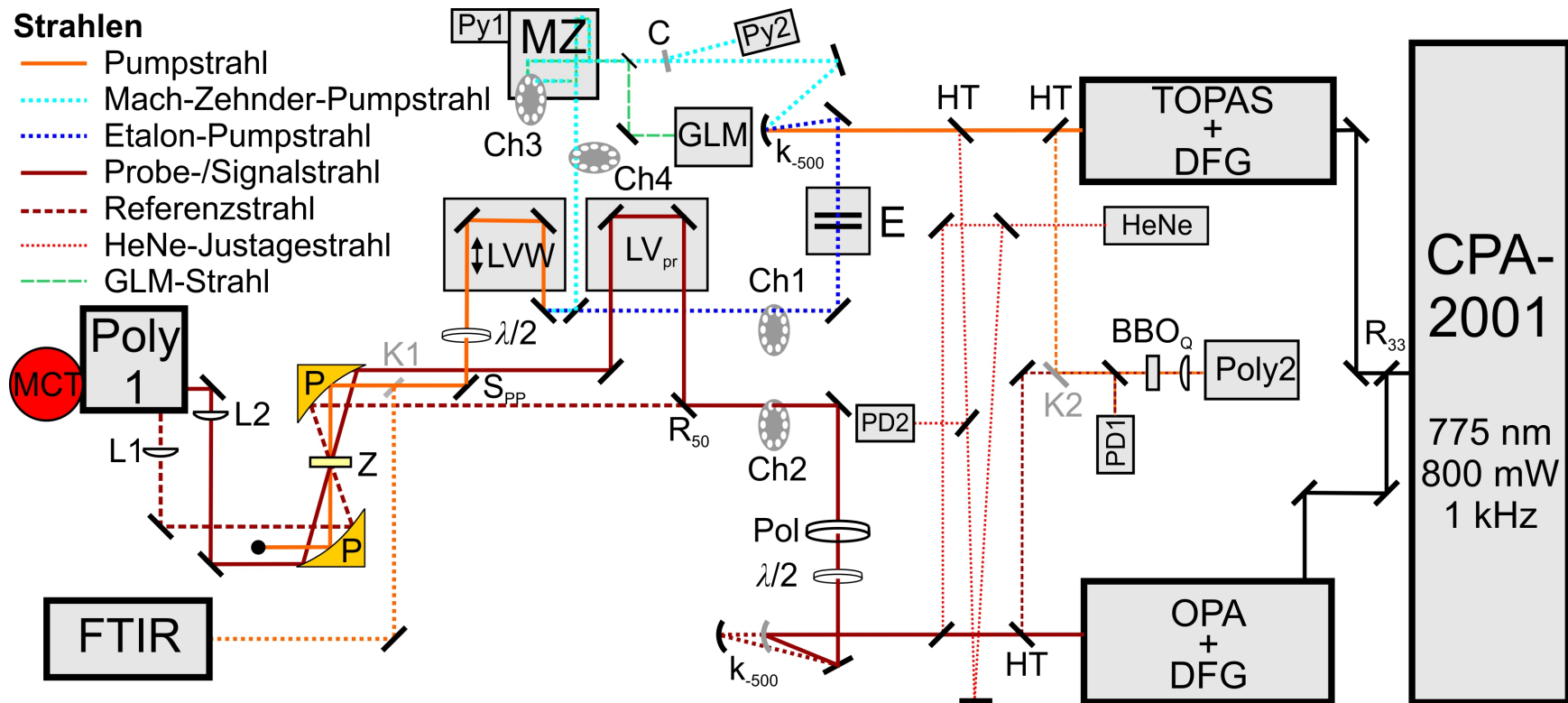


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des 2D-IR-Experiments. CPA-2001: Lasersystem, TOPAS und OPA: optisch parametrischer Verstärker, DFG: Differenzfrequenzerzeugung, E: Etalon, MZ: Mach-Zehnder-Interferometer, GLM: grünes Laser-Modul, HeNe: Helium-Neon-Justagelaser, BBO_Q: β -Bariumborat-Kristall, R_x: Strahlteiler mit Reflektivität x %, HT: Strahlteiler hochtransmittierend für DFG, PD: Photodiode, Py: Pyroelektrischer Detektor, K: Klappspiegel, Ch: rotierende Lochscheibe („Chopper“), LVW: Linearversteller für die Wartezeit, LV_{pr}: Linearversteller des Probestrahlangangs, $\lambda/2$: $\lambda/2$ -Platte, Pol: Polarisator, P: off-axis Parabolspiegel, L1, L2: Linsen mit 10 cm Brennweite, C: Calcium-Fluorid-Platte, FTIR: Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer, Poly1, Poly2: Polychromatoren, MCT: 2x32 Pixel HgCdTe-Detektor mit Datenerfassungssystem („MCT-Array“).

verwendet. Mit Hilfe mehrerer Lochblenden und eines Leistungsmessgerätes (Melles Griot, 13PEM001) können so der sichtbare Strahl und die infraroten Strahlen jeweils kollinear ausgerichtet werden.

3.1.1 Messgrößen

Eine Messgröße der Pump-Probe-Spektroskopie ist das Absorptionsvermögen A oder die optische Dichte OD :

$$A := OD := -\log \frac{I}{I_0}. \quad (3.1)$$

Die Größe I_0 ist eine auf die zu untersuchende Lösung einfallende Intensität und I ist die transmittierte Intensität. Im Rahmen der für das Lambert-Beer'sche-Gesetz gültigen Näherungen ist $A = \varepsilon c d$, wobei ε der molare dekadische Absorptionskoeffizient, c die Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Spezies und d die Schichtdicke der Messlösung sind.

Führt man ein Doppel-Resonanz-Experiment durch, so wird für jede Verzögerungszeit t_2 eine differentielle optische Dichte ΔOD in Abhängigkeit der Probefrequenz ν_3 berechnet durch [82]

$$\begin{aligned} \Delta OD(t_2, \nu_3) &= OD(t_2, \nu_3)_{\text{mP}} - OD(t_2, \nu_3)_{\text{oP}} \\ &= -\log \left(\frac{I_{\text{Sig}}(t_2, \nu_3)}{I_{\text{Ref}}(\nu_3)} \right)_{\text{mP}} + \log \left(\frac{I_{\text{Sig}}(t_2, \nu_3)}{I_{\text{Ref}}(\nu_3)} \right)_{\text{oP}}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Die Indizes „mP“ und „oP“ stehen jeweils für das Signal, welches mit bzw. ohne Pumpuls erzeugt wird. Die abwechselnde Aufnahme der Intensität des Probepulses mit und ohne Anregung wird durch eine rotierende Lochscheibe („Chopper“) im Pumpstrahlengang realisiert (Ch1), deren Rotation mit der Repetitionsrate des Lasers synchronisiert ist. $I_{\text{Sig}}(t_2, \nu_3)$ ist die Intensität des Signalstrahls und $I_{\text{Ref}}(\nu_3)$ die des Referenzstrahls. Aufgrund des Prinzips eines Zwei-Strahl-Photometers entsprechen diese Intensitäten jeweils I und I_0 aus Gleichung 3.1.

Eine Auftragung der differentiellen optischen Dichte ΔOD gegen die Wartezeit t_2 wird als Transiente bezeichnet. Wird ΔOD für einen Wartezeitpunkt t_2 gegen die Probefrequenz aufgetragen, spricht man von einem eindimensionalen transienten Spektrum. Ein 2D-Spektrum erhält man, wenn man $\Delta OD(t_2)$ als Funktion von Pump- und Probefrequenz aufträgt.

Mit dem Aufbau können polarisationsaufgelöste Messungen durchgeführt werden. Eine Einstrahlung von polarisiertem Licht führt vorzugsweise zu einer Anregung von Über-

gangsdipolmomenten $\hat{\mu}$ mit einer parallelen Orientierung zu dem Feldstärkevektor E . Somit ist die Gleichgewichtsverteilung der molekularen Orientierung gestört. Das Relaxieren zurück ins Gleichgewicht, was als Rotationsdiffusion bezeichnet wird, kann mit Hilfe eines ebenfalls polarisierten Probepulses bestimmt werden. Eine $\lambda/2$ -Platte im Pumparm ermöglicht eine Drehung der Polarisation des Pumppulses relativ zur Probepulspolarisation. Die Dynamik der Rotationsdiffusion wird in der Regel durch die zeitabhängige Rotationsanisotropie $r_A(t_2)$ gemessen. Um die Rotationsanisotropie allerdings bestimmen zu können, sind zwei Messungen notwendig. Eine erste Messung wird durchgeführt, bei der die Polarisation des Pumppulses parallel zur Polarisation des Probepulses (Winkel von 0° zwischen den Polarisationssebenen, $\Delta OD_{\parallel}(t_2)$) ist. Eine zweite Messung wird mit senkrechter relativer Polarisation durchgeführt (90° , $\Delta OD_{\perp}(t_2)$). Anhand dieser beiden transienten Signale kann die Anisotropie errechnet werden [83]:

$$r_A(t_2) = \frac{\Delta OD_{\parallel}(t_2) - \Delta OD_{\perp}(t_2)}{\Delta OD_{\parallel}(t_2) + 2\Delta OD_{\perp}(t_2)} = \frac{2}{5} \langle P_2(\hat{\mu}_{\text{pump}}(0) \cdot \hat{\mu}_{\text{probe}}(t_2)) \rangle, \quad (3.3)$$

mit $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$. Die Größe $\hat{\mu}_{\text{pump}}$ ist das Übergangsdipolmoment des Pumpübergangs und $\hat{\mu}_{\text{probe}}$ das Übergangsdipolmoment, welches mit dem Abastereignis verbunden ist. Ist $\hat{\mu}_{\text{pump}}$ parallel zu $\hat{\mu}_{\text{probe}}$, resultiert dies in einer Anisotropie von 0.4 zum Wartezeitpunkt $t_2 = 0$. Mittels der beiden oben erwähnten transienten Messungen (parallel und senkrecht) kann das isotrope Signal gemäß $\Delta OD_{\parallel}(t_2) + 2\Delta OD_{\perp}(t_2)$ errechnet werden. Dieses ist äquivalent zu einer einzelnen Messung von 54.7° (magischer Winkel) zwischen den Polarisationssebenen von Pump- und Probepulsen. Der Einfluss der Rotationsdiffusion auf das Signal verschwindet unter dem magischen Winkel, und es kommt lediglich durch Schwingungsrelaxation zustande.

Führt man Photon-Echo-Spektroskopie in der Pump-Probe-Geometrie durch, wird statt ΔOD die pumpinduzierte Intensität des Signalpulses $I_{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3)_{\text{mP}}$ gemessen. Diese Messgröße hängt von der Kohärenzzeit t_1 ab, die in Abschnitt 3.1.3 erläutert wird. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, dividiert man $I_{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3)_{\text{mP}}$ durch die Intensität des Referenzpulses $I_{\text{Ref}}(\nu_3)$. Das Signal ergibt sich zu

$$S(t_1, t_2, \nu_3) = \left(\frac{I_{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3)}{I_{\text{Ref}}(\nu_3)} \right)_{\text{mP}}. \quad (3.4)$$

3.1.2 Fabry-Pérot-Etalon

Der Einbau eines Fabry-Pérot-Etalons (kurz: Etalon) in den Pumpstrahlengang wurde von J. Seehusen während ihrer Dissertation realisiert [79]. Das Etalon besteht aus zwei

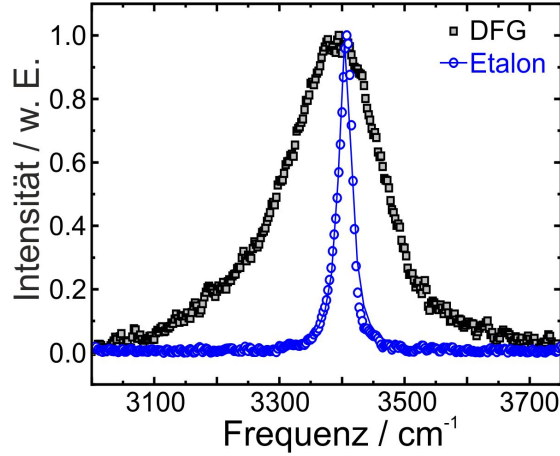


Abbildung 3.2: Spektrum eines Pulses nach Passieren des TOPAS und DFG (grau) und das Spektrum eines Pulses nach Passieren des Etalons (blau).

spektral breitbandig, teilreflektierenden Spiegeln (Laser Components, PR-Beschichtung: 85% Reflektivität bei 2600-3150 nm), deren Abstand zueinander so eingestellt ist, dass nur die gewünschte Pumpwellenlänge transmittiert wird. In Abbildung 3.2 ist ein Vergleich der Spektren von Pulsen nach bzw. vor Passieren des Etalons dargestellt. Während das Spektrum der Pumppulse nach dem TOPAS eine Bandbreite von etwa 150 cm^{-1} besitzt, beträgt diese nach Durchgang durch das Etalon nur noch 25 cm^{-1} . Puls-zu-Puls-Schwankungen des Probepulses werden durch Verwendung des Referenzstrahls in der Berechnung von ΔOD berücksichtigt. Pumpstreulicht soll ebenfalls aus den Signalen eliminiert werden. Zur Berechnung des Signals werden daher zwei mit der Repetitionsrate des Lasers synchronisierte rotierende Lochscheiben Ch1 und Ch2 verwendet. Beide Chopperscheiben blockieren jeweils jeden dritten Puls, so dass ein Öffnungs-zu-Sperr-Verhältnis für die Pulse von 2:1 resultiert. Die Chopper laufen gegeneinander versetzt, sodass sich drei Möglichkeiten der Signalaufnahme ergeben [79]:

- (1) Pump offen, Probe offen. Sowohl Pump- als auch Probepuls werden vom jeweiligen Chopper durchgelassen. Der Detektor misst die pumpinduzierten Signale $I_{\text{mP}}^{\text{Sig}}(t_2, \nu_3)$ und $I_{\text{mP}}^{\text{Ref}}(\nu_3)$.
- (2) Pump zu, Probe offen. Die ungepumpten Signale $I_{\text{oP}}^{\text{Sig}}(\nu_3)$ und $I_{\text{oP}}^{\text{Ref}}(\nu_3)$ von Signal- und Referenzpuls werden gemessen.
- (3) Pump offen, Probe zu. Nur Pumpstreulicht kann auf die beiden Zeilen des MCT-Arrays fallen. Um Puls-zu-Puls-Schwankungen zu unterdrücken, wird über 800 Laserpulse gemittelt und es ergibt sich $\overline{I_{\text{streu}}^{\text{Sig}}(\nu_3)}$ und $\overline{I_{\text{streu}}^{\text{Ref}}(\nu_3)}$.

Die differentielle optische Dichte errechnet sich bei Verwendung von zwei Chopperrn

wie folgt:

$$\begin{aligned} \Delta OD(t_2, \nu_3) &= OD(t_2, \nu_3)_{\text{mP}} - OD(t_2, \nu_3)_{\text{oP}} \\ &= -\log \left(\frac{I_{\text{mP}}^{\text{Sig}}(t_2, \nu_3) - \overline{I_{\text{streu}}^{\text{Sig}}(\nu_3)}}{I_{\text{mP}}^{\text{Ref}}(\nu_3) - \overline{I_{\text{streu}}^{\text{Ref}}(\nu_3)}} \right) + \log \left(\frac{I_{\text{oP}}^{\text{Sig}}(\nu_3)}{I_{\text{oP}}^{\text{Ref}}(\nu_3)} \right). \end{aligned} \quad (3.5)$$

3.1.3 Mach-Zehnder-Interferometer

Ein Bestandteil dieser Arbeit war die Erweiterung der bestehenden Pump-Probe-Apparatur um ein Mach-Zehnder-Interferometer (MZ) als Alternative zum Fabry-Pérot-Etalon. Das MZ wird in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Helbing und Hamm [61] aufgebaut. In der bis dato bestehenden Apparatur war es möglich 2D-IR-Lochbrenn-Spektroskopie zu betreiben, wie es in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde. Mit dem Mach-Zehnder-Interferometer erfasst man die Signale in der Zeit-Frequenz-Domäne.

Allgemein wird in einem Mach-Zehnder-Interferometer einfallendes Licht mit Hilfe eines ersten Strahlteilers in zwei Strahlen aufgespalten, die unterschiedliche optische Wegstrecken zurücklegen können, bevor sie auf einem zweiten Strahlteiler wieder zur Deckung gebracht werden [84, 85]. Das Mach-Zehnder-Interferometer, so wie es in diesem Aufbau verwendet wird, ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der erste Strahlteiler, der den eintreffenden Strahl in einen beweglichen und einen statischen Arm aufspaltet, ist BS1. Der zweite Strahlteiler, auf dem beide Arme wieder zur Deckung gebracht werden, ist BS2. Die variable optische Wegstrecke wird durch einen elektronisch ansteuerbaren Linearverstärker (M-110.1DG, Physik Instrumente, im Folgenden LVK für „Linearverstärker für die Kohärenzzeit“) realisiert. Am LVK ist eine Lichtschranke LS angebracht.

Zur Eichung der Wegstrecke des LVK propagiert 25.4 mm oberhalb des infraroten Laserstrahls Licht eines grünen Laser-Modules (GLM, AML-5304XX-01, Laser Components). Das GLM emittiert kontinuierliches Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{glm}} = 532 \text{ nm}$. Im statischen Arm des MZ existieren für das infrarote und das grüne Licht jeweils separate Spiegel, die eine unabhängige Justage der beiden Strahlen erlauben (M3, M4 für MIR sowie M3', M4' für GLM). Im zweiten Strahlteiler BS2 werden beide Strahlengänge wieder überlagert. Das infrarote Licht wird etwa zur Hälfte in Richtung der Messlösung ausgekoppelt und zur anderen Hälfte mittels eines Spiegels M* auf einen Detektor geleitet¹². Das Licht des GLM tritt ebenfalls zu etwa 50% in Richtung der Messlösung aus, wird jedoch direkt hinter dem Interferometer blockiert. Der Anteil, der

¹²Das genaue Verhältnis von ausgekoppeltem und auf den Detektor geleitetem Strahl hängt vom jeweiligen Frequenzbereich ab, in dem die Strahlteiler verwendet werden.

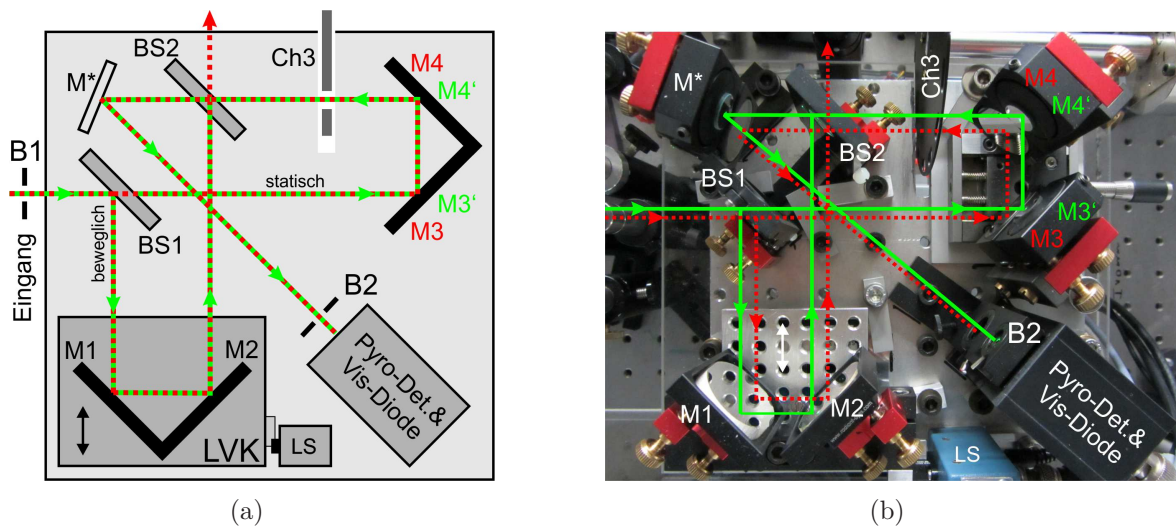


Abbildung 3.3: Aufbau des Mach-Zehnder-Interferometers nach Helbing und Hamm [61]. Darstellung in (a) schematisch und in (b) als Foto. Als rot und grün gestrichelte Linien sind jeweils die optischen Wege des infraroten Strahlengangs sowie die des GLM dargestellt. Der Strahl des GLM propagiert 25.4 mm oberhalb des IR-Strahls. Das einfallende Licht (MIR und GLM) wird am Strahlteiler BS1 aufgeteilt. Der reflektierte Anteil durchläuft den beweglichen Arm des Interferometers (M1, M2), der transmittierte Anteil den statischen Arm (M3, M4). Beide Teile werden auf BS2 wieder überlagert und über M* auf die jeweiligen Detektoren geleitet. Eine Lichtschranke (LS) detektiert die Bewegung des LVK. Ein Chopper (Ch3) ist zur Unterdrückung von Hintergrundlicht eingebaut. B1 und B2 sind Blenden zur Justagehilfe.

im Interferometer verbleibt, wird auch über M* auf einen Detektor geleitet. Für das infrarote Licht wird ein pyroelektrischer Detektor (LIE-382-63, InfraTec), für das Licht des GLM eine Photodiode PD (SD100-11-21-241, Laser Components) zum Nachweis verwendet. Zur Referenzierung bezüglich Puls-zu-Puls-Schwankungen des MIR-Lichts ist vor dem Eingang in das MZ ein zweiter pyroelektrischer Detektor Py2 gleicher Bauart wie Py1 angebracht.

Durch das Bewegen des LVK wird an der Photodiode ein Interferenzmuster des Lichts des GLM, das über die Interferometerarme des MZ geleitet wird, aufgenommen. Ebenfalls wird ein IR-Pumpimpulspar mit einem variablen zeitlichen Abstand t_1 erzeugt. Eine Interferenz I der beiden MIR-Pumpimpulse, aufgenommen am pyroelektrischen Detektor, wird in Abhängigkeit des Verstellwegs des LVK detektiert. Durch eine Kalibration des Verstellwegs mittels des Interferenzmusters des GLM ist es möglich, die Zeit t_1 zwischen den beiden Pumpimpulsen zu ermitteln.

Überlagern die beiden Pumpimpulse räumlich, wird durch Bewegen des LVK am pyroelektrischen Detektor ein Interferogramm aufgenommen. Aus diesem Interferogramm kann durch diskrete Fourier-Transformation (dFT) ein Zeitnullpunkt K sowie eine da-

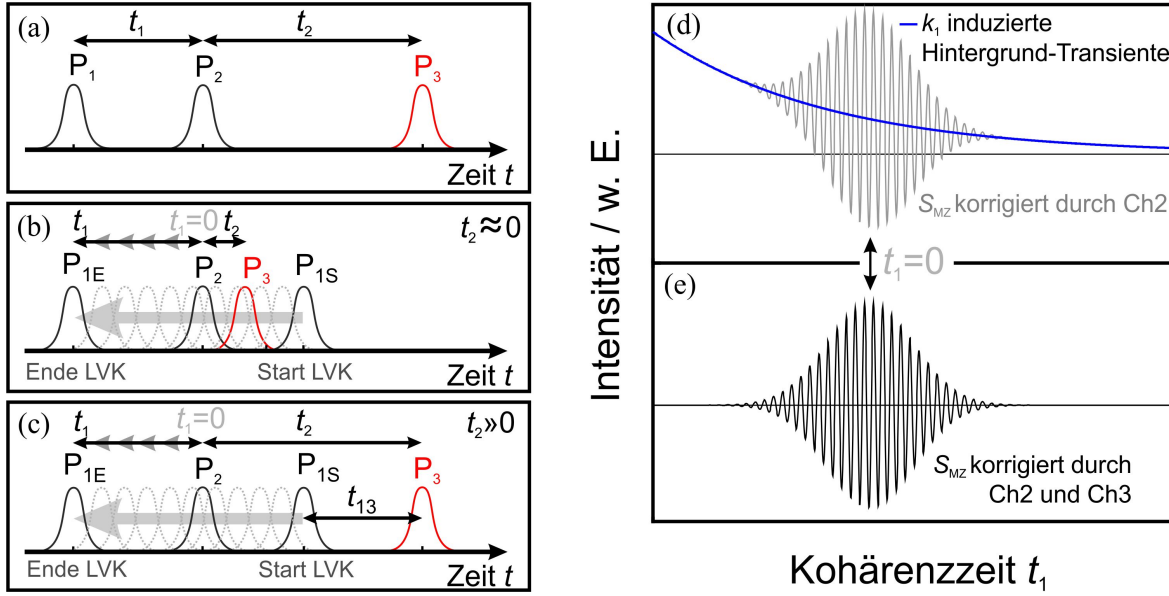


Abbildung 3.4: (a) Pulssequenz für ein 2D-IR-Experiment. (b) Pulssequenz für kleine Wartezeiten $t_2 \approx 0$. In der Startposition des LVK befindet sich P_1 vor P_3 . Während der Bewegung vom LVK induziert P_1 ein Pump-Probe-Signal. (c) Pulssequenz für Wartezeiten $t_2 \gg 0$. (d) Signal S_{MZ} referenziert mit Hilfe von Ch2, jedoch ohne Verwendung von Ch3. Die Transiente, die durch P_1 induziert wird, ist in blau dargestellt. (e) Signal S_{MZ} korrigiert durch Ch2 und Ch3.

zugehörige relative Phase ϕ der beiden Pumppulse bestimmt werden. Am MCT-Array wird das Signal $S(t_1, t_2, \nu_3)$ der zu untersuchenden Messlösung in Abhängigkeit von der Probefrequenz ν_3 , der Wartezeit t_2 und der Kohärenzzeit t_1 aufgenommen. Mit Hilfe von K und ϕ wird das Signal S per Fourier-Transformation entlang t_1 in die Frequenzdomäne überführt. Um das Kontur-Diagramm für einen Verzögerungszeitpunkt t_2 zu erhalten, sind zusätzlich zu der dFT des Interferogramms am pyroelektrischen Detektor 32 weitere dFTs notwendig.

Auch für den Aufbau mit Mach-Zehnder-Interferometer ist die Pumpstreulicht-Unterdrückung notwendig. Pumpstreulicht auf dem MCT-Array führt nach der dFT zu Signalen entlang der Diagonalen ($\nu_{\text{probe}} = \nu_{\text{pump}}$) im 2D-Spektrum. Zur Eliminierung von Pumpstreulicht dient wiederum der Chopper Ch2 im Probestrahlangang.

Im MZ werden zwei Pumppulse mit variabler Verzögerungszeit t_1 zueinander erzeugt. Jeder dieser beiden Pulse ist in der Lage, als Pumpuls für ein 1D-Pump-Probe-Experiment zu dienen. Dieser Sachverhalt hat jedoch Konsequenzen für die Signale, die am MCT-Array detektiert werden, wenn beide Pumppulse zur 2D-Spektroskopie verwendet werden. Blockt man den fixierten Strahlengang des MZ ab und bewegt den LVK, entsteht ein von $t_1 + t_2$ abhängiges transientes Pump-Probe-Signal der zu unter-

suchenden Substanz. Hierbei ist t_1 variabel und t_2 durch die Position des LVW fest. Das entstehende Signal ist in Abbildung 3.4d in blau durch einen monoexponentiellen Abfall mit einer Relaxationszeit τ dargestellt. Diese Hintergrund-Transiente überlagert das eigentliche Signal im 2D-IR-Experiment, welches in grau skizziert ist.

Die Entstehung des Hintergrundsignals als Folge der Pulssequenz ist in den Abbildungen 3.4a-c schematisch dargestellt. Zunächst geht man von der bereits in Abschnitt 2.3 eingeführten Pulssequenz für ein 2D-IR-Experiment aus, welche in Abbildung 3.4a dargestellt ist. Die Pumppulse werden durch P_1 und P_2 gekennzeichnet und der Probepuls durch P_3 . Das MZ in dem hier beschriebenen Aufbau ist so gestaltet, dass P_2 im statischen Arm propagiert. Damit wird die Wartezeit t_2 zum Probepuls festgelegt. P_1 läuft durch den beweglichen Arm des MZ. Der LVK verkürzt während eines t_1 -Scans seine optische Wegstrecke und variiert damit den Abstand von P_1 zum Probepuls P_3 kontinuierlich. Zunächst soll der Fall $t_2 \approx 0$, welcher in Abbildung 3.4b dargestellt ist, betrachtet werden. Der Pumpimpuls des beweglichen Arms hat eine feste Startposition P_{1S} relativ zu P_2 . Im Verlauf des t_1 -Scans bewegt er sich zeitlich über P_2 hinweg, so dass ein Interferogramm der beiden Pumppulse entsteht und schließlich die feste Endposition P_{1E} des Pumpimpulses erreicht wird. Da sich P_1 auch relativ zu P_3 bewegt, wird P_1 in der zu untersuchenden Substanz ein Pump-Probe-Signal induzieren. Die Wartezeit setzt sich in diesem Fall aus der variablen Kohärenzzeit t_1 und der festen Wartezeit t_2 additiv zusammen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.4d durch die blaue Kurve gezeigt. Dieses Signal ist dem oszillierenden Signal, induziert durch die beiden interferierenden Pumppulse, überlagert, so dass sich das graue Signal aus Abbildung 3.4d ergibt. Für den Fall, dass $t_2 \gg 0$ ist, stellt sich die Pulssequenz wie in Abbildung 3.4c dar. Ob sich in dieser Anordnung der Pulse ein durch t_1 hervorgerufenen Pump-Probe-Signal ergibt, hängt davon ab, wie groß die Relaxationszeit τ der Substanz im Vergleich zum zeitlichen Abstand t_{13} zwischen P_3 und P_1 ist. Nur wenn $t_{13} \gg \tau$ ist, wird sich kein Pump-Probe-Signal ergeben.

Die Verwendung einer rotierenden Lochscheibe Ch3 im statischen Arm des Mach-Zehnder-Interferometers ist notwendig, damit der oben erläuterte Hintergrund vom Signal $S(t_1, t_2, \nu_3)$ abgezogen werden kann. Durch die Chopperposition, bei der der statische Arm blockiert ist, wird nur das Hintergrundsignal detektiert und kann in der Signaleberechnung berücksichtigt werden. Hierbei wird darauf geachtet, dass der Chopper nur im Strahlengang des infraroten Lasers steht, damit das Licht des GLM nicht blockiert wird und so die Eichung der t_1 -Zeitachse gestört wird.

Wie auch im 2D-IR-Lochbrenn-Experiment sind die beiden Chopperscheiben Ch1 und Ch3 mit der Repetitionsrate des Lasers synchronisiert und blockieren jeden dritten Puls. Ch1 und Ch3 laufen so gegeneinander versetzt, dass sich die drei folgenden Si-

gnalbeiträge ergeben:

- (1) Beide Pumparme offen, Probe offen. Sowohl Pump- als auch Probepuls werden vom jeweiligen Chopper durchgelassen, der Detektor misst die pumpinduzierten Signale von Signal- und Referenzpuls, $I_{\text{mP}}^{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3)$ und $I_{\text{mP}}^{\text{Ref}}(\nu_3)$.
- (2) Beide Pumparme offen, Probe zu. Nur Pumpstreulicht kann auf die beiden Zeilen des MCT-Arrays fallen, $I_{\text{streu}}^{\text{Sig}}(\nu_3)$ und $I_{\text{streu}}^{\text{Ref}}(\nu_3)$ werden gemessen.
- (3) Statischer Pumparm zu, Probe offen. Die Hintergrundsignale $I_{\text{back}}^{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3)$ und $I_{\text{back}}^{\text{Ref}}(\nu_3)$, welche durch den beweglichen Pumparm induziert werden, werden gemessen.

Ein um Streulicht und Hintergrund korrigiertes Signal errechnet sich wie folgt:

$$S_{\text{MZ}}(t_1, t_2, \nu_3) = \left(\frac{I_{\text{mP}}^{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3) - I_{\text{streu}}^{\text{Sig}}(\nu_3)}{I_{\text{mP}}^{\text{Ref}}(\nu_3) - I_{\text{streu}}^{\text{Ref}}(\nu_3)} \right) - \left(\frac{I_{\text{back}}^{\text{Sig}}(t_1, t_2, \nu_3)}{I_{\text{back}}^{\text{Ref}}(\nu_3)} \right). \quad (3.6)$$

Der Streulichtbeitrag wird hier nicht wie in Gleichung 3.5 über mehrere Laserpulse gemittelt, da sich während eines Experiments der LVK bewegt und sich somit der Beitrag des Pumpstreulichts $I_{\text{back}}(\nu_3)$ ändert.

Im Experiment befindet sich zudem ein weiterer Chopper (Ch4), welcher zur Justage des räumlichen Überlapps von Pump- und Probepuls notwendig ist (siehe Anhang B).

3.1.4 Detektion und Datenverarbeitung

Für die Erweiterung des Experiments um das Mach-Zehnder-Interferometer ist es notwendig, ein Datenverarbeitungskonzept zu erstellen, sowie ein Messprogramm zu schreiben (realisiert mit dem Programmpaket Agilent VEE [86]). Im folgenden Abschnitt soll zunächst das Konzept der Datenverarbeitung erläutert und danach die Arbeitsweise des Messprogramms näher beschrieben werden. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den gesamten Ablauf der Signalverarbeitung, der in den folgenden Abschnitten geschildert wird.

Nach Initialisierung und Festlegung der Messparameter¹³ positioniert sich der LVW am gewünschten Wartezeitpunkt t_2 . Danach durchläuft der LVK eine Strecke, die den zu messenden Kohärenzzeiten t_1 entspricht. Alle Steuersignale sind in Abbildung 3.6 bezüglich t_1 zusammen gezeigt, und die Datenpropagation ist in Abbildung 3.7a schematisch dargestellt. Die gesamte Messdatenerfassung ist auf die Repetitionsrate des

¹³Messparameter sind die Geschwindigkeit des LVK, Auflösung der Pumpfrequenzachse, Populationszeiten t_2 , Mittenfrequenz des Pump- und des Probepulses und Anzahl der Mittelungen für eine Messung.

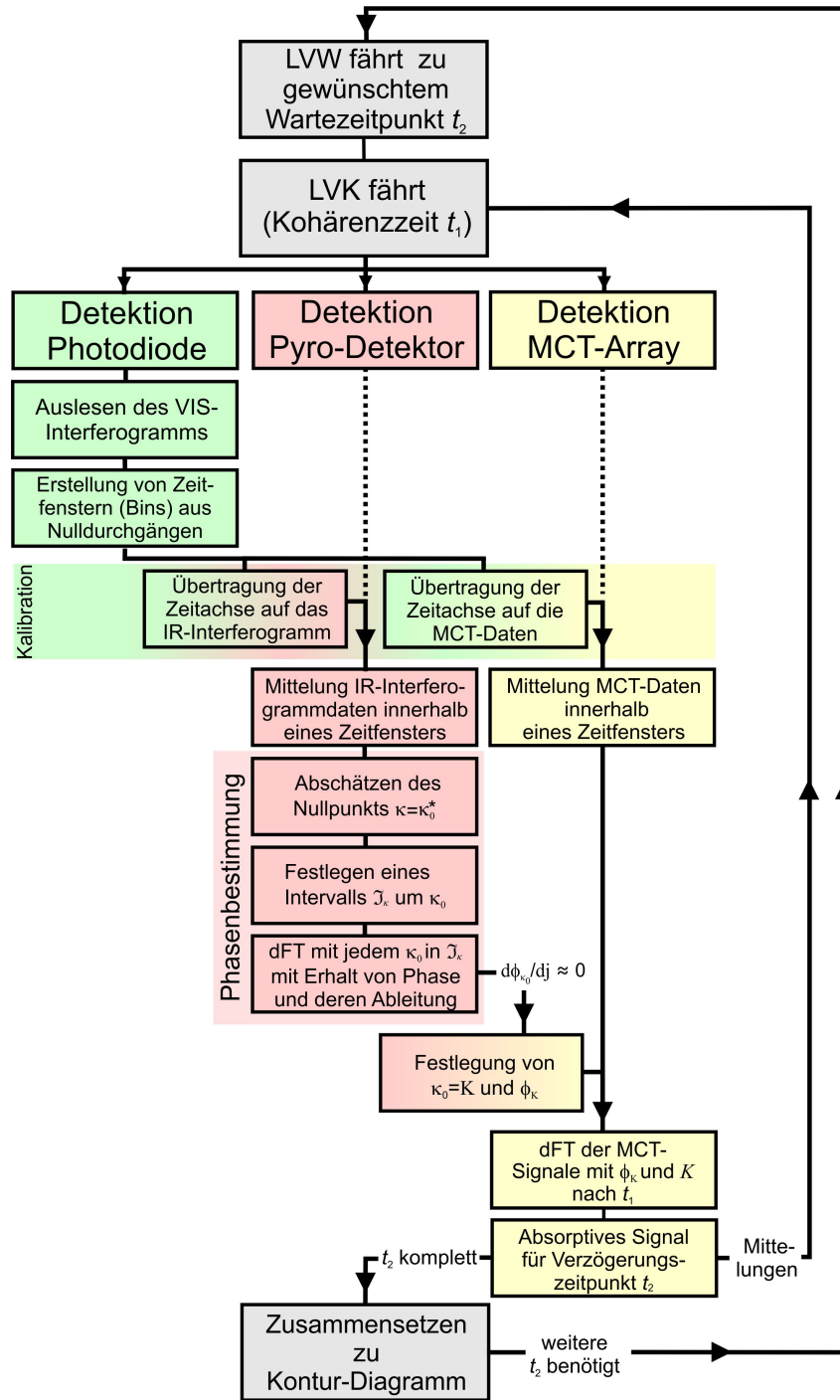


Abbildung 3.5: Flussdiagramm zur Signalverarbeitung. Die grünen Boxen stehen im Zusammenhang mit dem GLM, die Roten mit dem pyroelektrischen Detektor und die Gelben mit dem MCT-Array. Beginnend mit dem gewünschten Verzögerungszeitpunkt t_2 wird der Prozess (von oben nach unten) durchlaufen, gegebenenfalls wird über mehrere t_1 -Scans gemittelt und dann ein 2D-Kontur-Diagramm erstellt. Werden am Ende weitere t_2 Zeitpunkte benötigt, beginnt der Prozess erneut. Sind alle Zeitpunkte t_2 aufgenommen, endet der Signalverarbeitungsprozess. Die Kalibration wird auf Seite 38 f. beschrieben, auf die Phasenbestimmung wird auf Seite 39 ff. explizit eingegangen.

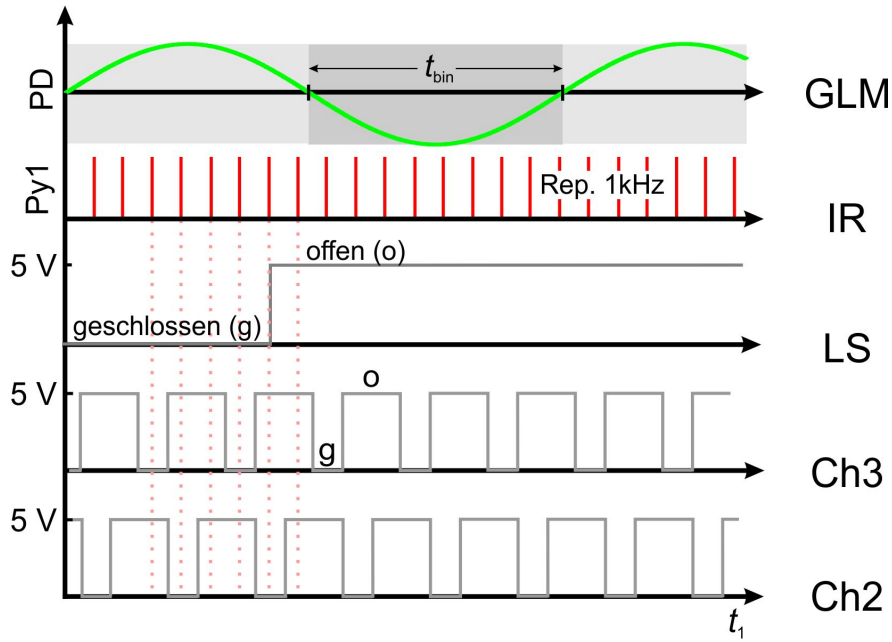


Abbildung 3.6: Steuersignale, die für die Datenverarbeitung notwendig sind, in Abhängigkeit der Kohärenzzeit t_1 . Von oben nach unten: Detektion der Interferenz des Licht des GLM an der Photodiode, Detektion der IR Pulse am pyroelektrischen Detektor, Lichtschranke LS, die vom sich bewegenden LVK geschaltet wird, rotierende Lochscheiben Ch3 (Pumpstrahlengang) und Ch2 (Probestrahlengang).

Lasers von 1 kHz getriggert. Durch die Bewegung des LVK wird die Lichtschranke LS geöffnet (vergleiche Abbildung 3.3). Deren Signal¹⁴ sowie die Triggerpulse des Lasers laufen in ein UND-Gatter, welches nur dann Triggersignale an die Messdatenerfassung weitergibt, wenn gleichzeitig die Lichtschranke geöffnet ist. Diese Methode legt einen eindeutigen Startpunkt für alle t_1 -Scans fest. Zur Messdatenerfassung dient das Datenerfassungssystem IR-6416, welches in Abbildung 3.7b gezeigt ist. An den externen Kanälen sind folgende Einheiten angeschlossen: die Photodiode (PD), die das Licht des grünen Lasermoduls detektiert, die zwei pyroelektrischen Detektoren (Py1, Py2) nach Signalaufbereitung mittels eines gated Integrators¹⁵ und die Steuersignale der zwei Chopper (Ch2, Ch3), die Aufschluss darüber geben, ob die rotierenden Lochscheiben jeweils Lichtpulse passieren lassen oder nicht. Durch eine Verbindungsbox (JCT) kann ausgewählt werden, ob kontinuierliche Triggerpulse verwendet werden oder solche, die mit dem Öffnen der LS verknüpft sind. Die aufgenommenen Signale (2x32 interne Kanäle sowie fünf externe Kanäle) werden von 16 bit-A/D-Wandlern (Bestandteil des Datenerfassungssystems IR-6416) digitalisiert und an einen PC übergeben.

¹⁴5V TTL-Signal bei geöffneter Lichtschranke (Lichtstrahl der Schranke nicht unterbrochen).

¹⁵Gebaut in der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn.

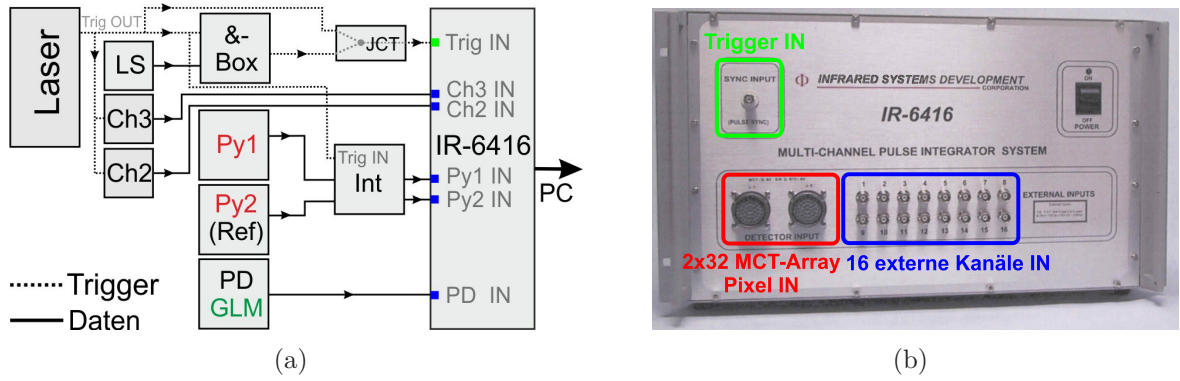


Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung der Datenpropagation für das Experiment mit Mach-Zehnder-Interferometer. Gestrichelte Linien beschreiben den Triggerverlauf, durchgezogene Linien stellen den Verlauf von Daten dar. Trig: Trigger, LS: Lichtschranke, Ch: Chopper, PD: Photodiode, &-Box: UND-Gatter, Py: pyroelektrischer Detektor, JCT: Verbindungsbox, Int: Integrator, IR-6416: Datenerfassungssystem. (b) Foto des IR-6416. Grün: Trigger Eingang, rot: Eingang der 2x32 Pixel des MCT-Arrays, blau: Eingänge für 16 externe Kanäle.

Aus dem Signal $S_{MZ}(t_1, t_2, \nu_3)$ sollen 2D-Spektren erstellt werden. Bisher ist S_{MZ} bei einer festen Wartezeit t_2 abhängig von der Probefrequenz ν_3 und der Kohärenzzeit t_1 detektiert. Über eine Fourier-Transformation bezüglich t_1 lässt sich $S_{MZ}(t_1, t_2, \nu_3)$ in $S_{MZ}(\nu_1, t_2, \nu_3)$ überführen und ist damit abhängig von Pump- und Probefrequenz ν_1 und ν_3 . Für diese Transformationen ist es notwendig, dass die Daten vorbereitet und kalibriert werden. Zunächst werden die beiden Chopper-Kanäle (Ch2, Ch3) ausgelesen, um genau festzulegen, welcher Laserschuss wann im Pump- bzw. Probearm geblockt war. Durch das Choppieren gehen in jedem Strahlengang je ein Drittel der Pulse verloren. Da $S_{MZ}(t_1, t_2, \nu_3)$ anhand des nicht gechoppten grünen Lasermoduls kalibriert werden soll, werden die Rohdaten (Intensität von Signal und Referenzpuls, vor Verrechnung zu $S_{MZ}(t_1, t_2, \nu_3)$) auf die gleiche Punktzahl wie das Signal des GLM interpoliert. Das bedeutet, dass je ein durch das Choppieren fehlender Punkt mittels eines „cubic Splines“ bestimmt wird. Nun wird aus den so interpolierten Daten von Signal- und Referenzpuls $S_{MZ}(t_1, t_2, \nu_3)$ nach Gleichung 3.6 berechnet. Das am Py1 aufgenommene Interferogramm $I(t_1)$ der beiden Pumppulse wird auf die gleiche Weise interpoliert. Anschließend wird es anhand von Py2 referenziert, um Puls-zu-Puls-Schwankungen zu unterdrücken.

Zur Kalibration von $S_{MZ}(t_1, t_2, \nu_3)$ und $I(t_1)$ anhand des GLM ist eine direkte Überführung vom Verstellweg des LVK in eine Zeitachse nicht möglich, da nicht sichergestellt ist, dass eine gleichförmige Bewegung des Linearverstellers vorliegt. Das Verfahren zur Generierung einer Zeitachse für t_1 ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Aus

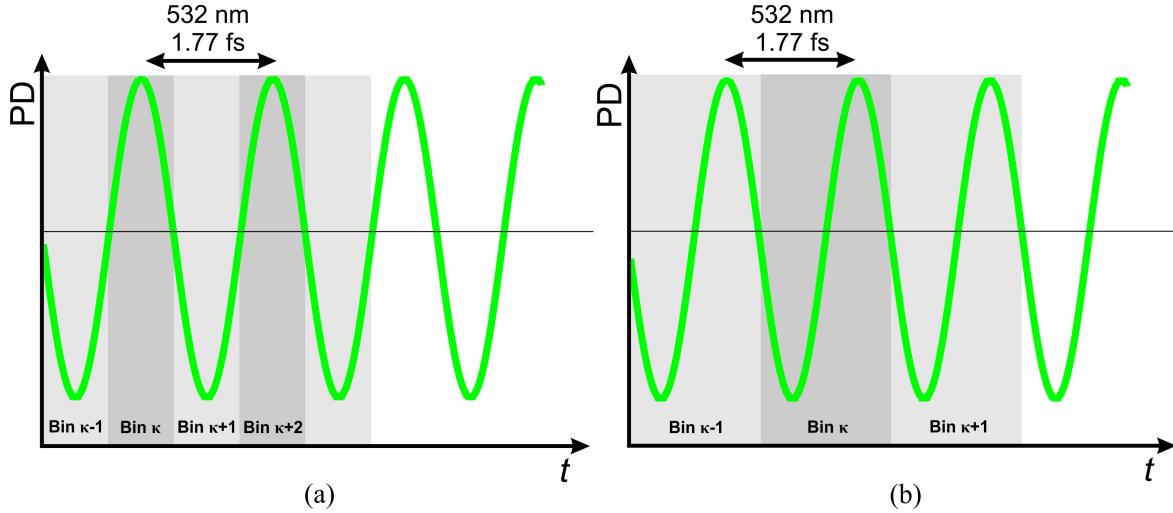


Abbildung 3.8: Erstellung der Zeitfenster („Bins“) mit Hilfe eines Interferogramms des grünen Lasermoduls, dessen Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ beträgt. Ein Zeitfenster κ entspricht (a) einer halben Oszillation oder (b) einer ganzen Oszillation des GLM.

dem Interferogramm des grünen Lasermoduls werden die Nulldurchgänge ausgelesen, die zwei Zeitfenster κ („Bins“) voneinander abgrenzen. Ein Bin repräsentiert im Folgenden die kleinste Zeiteinheit. Es ist im Programm auszuwählen, ob die Breite eines Zeitfensters einer vollen Oszillation des GLM entsprechen soll ($t_{\text{bin}} = 1.77 \text{ fs}$) oder einer halben Oszillation ($t_{\text{bin}} = 0.88 \text{ fs}$).

$S_{\text{MZ}}(t_1, t_2, \nu_3)$ sowie $I(t_1)$ werden jeweils in Bins einsortiert, wobei alle Einträge innerhalb eines Bins gemittelt werden¹⁶. Alle aufgenommenen Daten sind jetzt in ein gemeinsames, äquidistantes Zeitgitter eingeordnet.

Nun erfolgt die Bestimmung des Zeitnullpunkts K und der relativen Phase ϕ der beiden Pumppulse anhand von $I(t_1[\kappa])$. Die Kenntnis des Zeitnullpunkts und der Phase ist erforderlich, um $S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa], t_2, \nu_3)$ einer Fourier-Transformation zu unterziehen. Die Weiterverarbeitung des Pumpuls-Interferogramms $I(t_1[\kappa])$ und der Daten der MCT-Pixel ist in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

Pyroelektrischer Detektor Die Information über die Phase ϕ und den Zeitnullpunkt K der beiden Pumppulse kann aus einer diskreten Fourier-Transformation (dFT) des in Bins geordneten Interferogramms $I(t_1[\kappa])$ gewonnen werden. Ein solches Interferogramm ist in Abbildung 3.9a gezeigt. Die allgemeine Vorschrift für eine dFT lautet:

$$A(\nu_1[j]) = \sum_{\kappa=0}^{B-1} I(t_1[\kappa]) \exp\left(-i2\pi \frac{\kappa j}{B}\right). \quad (3.7)$$

¹⁶Wenn $t_{\text{bin}}=1.77 \text{ fs}$ und die Bühne sich mit $45 \mu\text{m/s}$ bewegt, werden jeweils 8.6 ± 0.7 Datenpunkte in ein Bin geordnet.

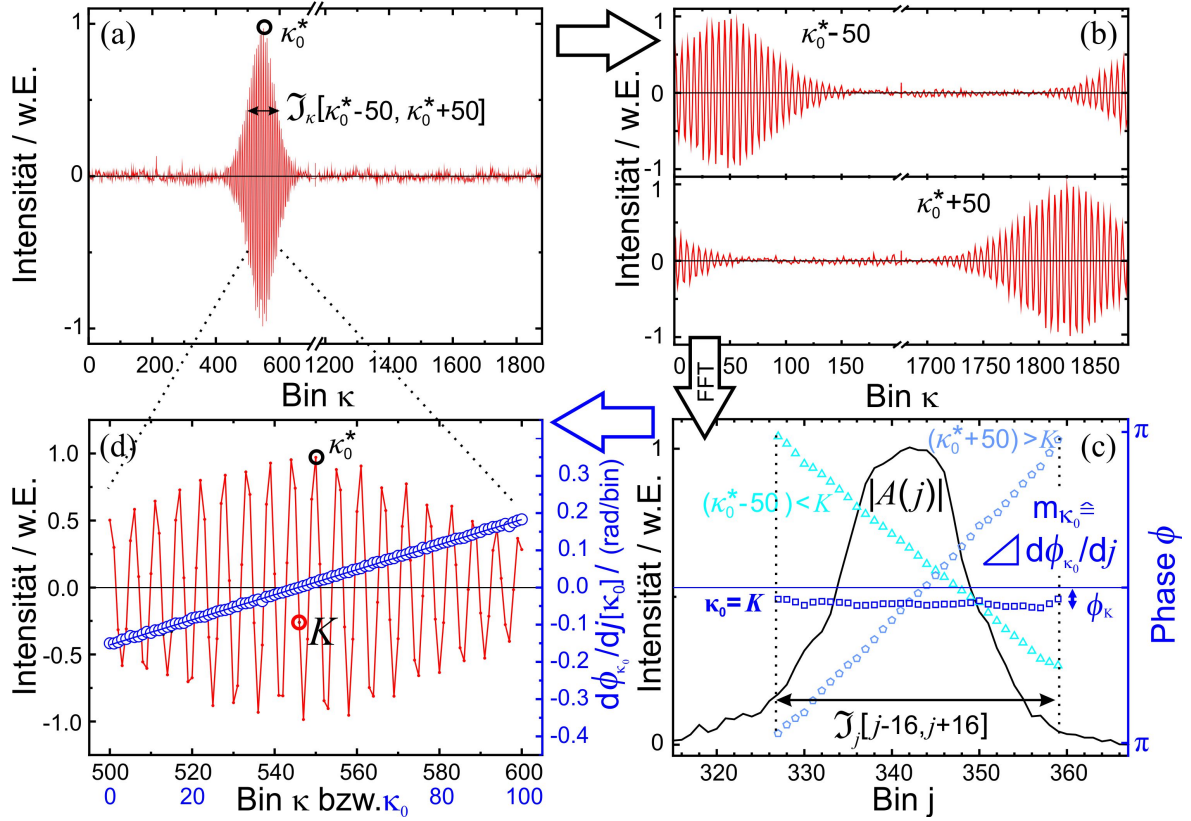


Abbildung 3.9: Phasen- und Nullpunktsbestimmung anhand des Interferogramms am pyroelektrischen Detektor. (a) In Zeitfenster geordnetes Interferogramm der Pumppulse. Anhand des Maximums des Interferogramms wird der Zeitnullpunkt κ_0^* angenähert und ein Intervall \mathfrak{I}_κ um κ_0^* erstellt. (b) Verschiebung der ersten $(\kappa_0 - 1)$ Punkte an das Ende des Interferogramms für jedes κ_0 in \mathfrak{I}_κ . (c) Für jedes κ_0 in \mathfrak{I}_κ wird eine dFT durchgeführt, durch die $|A(j)|$ und ϕ aus $\text{Re}(A(\nu_1[j]))$ und $\text{Im}(A(\nu_1[j]))$ bestimmt werden. Für jedes $|A(j)|$ wird um dessen Maximum ein Intervall \mathfrak{I}_j erstellt, in dem ϕ gegen j aufgetragen wird. Für diese Funktion $\phi(j)$ wird eine lineare Regression durchgeführt und $d\phi/dj$ ermittelt. (d) Es existieren nun 101 Werte für $d\phi_\kappa/d\nu_1$ (für jedes κ_0 in \mathfrak{I}_κ ein Wert), die gegen die Bins aufgetragen werden. Diese Werte nähert man ebenfalls durch eine Gerade an. Deren Schnittpunkt mit der x-Achse gibt das gesuchte Bin K für den Nullpunkt.

$A(\nu_1[j])$ ist die Fourier-Transformierte des Pumpuls-Interferogramms $I(t_1[\kappa])$. In der Frequenzdomäne ist ein Frequenzfenster j ein Äquivalent zu den diskreten Zeitfenstern κ in der Zeitdomäne. Die Gesamtzahl der aufgenommenen Bins ist B . $A(\nu_1[j])$ ist komplex und setzt sich aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammen:

$$\begin{aligned} A(\nu_1[j]) &= \text{Re}(A(\nu_1[j])) + i \text{Im}(A(\nu_1[j])) \\ &= |A(\nu_1[j])| \cdot \exp(i\phi_\kappa(\nu_1[j])), \end{aligned} \quad (3.8)$$

wobei $|A(\nu_1[j])|$ das Amplitudenspektrum und $\phi(\nu_1[j])$ die Phase von $A(\nu_1[j])$ ist. Aus Real- und Imaginärteil errechnen sich diese beiden Größen zu

$$\begin{aligned} |A(\nu_1[j])| &= \sqrt{\text{Re}(A(\nu_1[j]))^2 + \text{Im}(A(\nu_1[j]))^2} \\ \phi(\nu_1[j]) &= \arctan\left(\text{Im}(A(\nu_1[j])) / \text{Re}(A(\nu_1[j]))\right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Wendet man die dFT aus Gleichung 3.7 auf ein Interferogramm an, welches in Abbildung 3.9a dargestellt ist, hat man keine Information über den zeitlichen Nullpunkt der Pumpulse und die dazugehörige Phase. Zu diesem Zweck wird ein automatisierter Prozess verwendet, bei dem die letztgenannten Werte bestimmt werden. Das Verfahren ist in Abbildung 3.9 grafisch erläutert. Das Kriterium zur Bestimmung des Nullpunkts des Interferogramms ist, dass die Ableitung der Phase nach der Frequenz im Zeitnullpunkt gleich Null sein muss. Das bedeutet, dass die Phase im Nullpunkt einen konstanten Wert für alle betrachteten Frequenzen aufweisen muss. Dieser Sachverhalt lässt sich veranschaulichen, indem man einen einfachen funktionellen Zusammenhang $x(t) = x_0 \cos(\nu' t + \Phi_0)$ betrachtet. Die Phase ϕ ist definiert als das Argument der Cosinus-Funktion. Leitet man die Phase nach der Frequenz ν' ab, so erhält man $\frac{\partial \phi(t, \nu')}{\partial \nu'} = \frac{\partial (\nu' t + \Phi_0)}{\partial \nu'} = t$. Im Zeitnullpunkt $t = 0$ ist also die Ableitung Null. In einem sequenziellen Prozess wird nun das Bin κ gesucht, für welches das oben genannte Kriterium gilt.

Zunächst wird im Interferogramm $I(t_1[\kappa])$ in Abbildung 3.9a ein Zeitnullpunkt κ_0^* angenähert, indem das Maximum von $I(t_1[\kappa])$ ausgelesen wird. Anschließend wird in einer Menge aller Bins B^* ein Intervall \mathfrak{I}_κ um dieses Maximum festgelegt. In der Regel ist der angenäherte Nullpunkt κ_0^* bereits recht gut, so dass das Intervall $\mathfrak{I}_\kappa = [\kappa_0 \in B^* \mid \kappa_0^* - 50 < \kappa_0 < \kappa_0^* + 50]$, also mit 101 κ_0 -Werten, ausreicht. Als nächstes wird das Interferogramm für jedes κ_0 in \mathfrak{I}_κ zyklisch umsortiert. Die ersten $(\kappa_0 - 1)$ Punkte werden an das Ende des Interferogramms geordnet. So ergeben sich die Interferogramme in Abbildung 3.9b. Dort sind exemplarisch die Fälle für $(\kappa_0^* - 50)$ und $(\kappa_0^* + 50)$ gezeigt, also die an beiden Rändern von \mathfrak{I}_κ . Für jedes dieser umsortierten

Interferogramme wird nun die dFT

$$A(\nu_1[j]) = \sum_{\kappa=1}^B I(t_1[\kappa]) \exp \left(-i2\pi \frac{(\kappa - \kappa_0)(j - 1)}{B} \right) \quad (3.10)$$

durchgeführt. Daraus erhält man nach Gleichung 3.9 das in Abbildung 3.9c dargestellte Spektrum $|A(\nu_1[j])|$ für jedes κ_0 in \mathfrak{J}_κ . Für die Phase $\phi(\nu_1[j])$ ergeben sich unterschiedliche Verläufe für jedes κ_0 . In Abbildung 3.9c sind für die beiden Ränder von \mathfrak{J}_κ , $(\kappa_0^* - 50)$ und $(\kappa_0^* + 50)$, die jeweiligen $\phi(\nu_1[j])$ in einem Intervall $\mathfrak{J}_j = [j \in B^* \mid j^* - 16 < j < j^* + 16]$ um das Maximum j^* von $|A(\nu_1[j])|$ dargestellt. In diesem Intervall ist der Zusammenhang von ϕ und j linear.

Das Kriterium zur Nullpunktsbestimmung ist dadurch gegeben, dass die Ableitung der Phase nach der Frequenz gleich Null sein muss. Die Ableitung wird hier durch eine Steigung m_{κ_0} einer durch die Punkte in \mathfrak{J}_j angepassten Geraden repräsentiert. Es ist in Abbildung 3.9c eindeutig ersichtlich, dass $\phi(\nu_1[j])$ für $(\kappa_0^* - 50)$ eine negative Steigung hat, also zeitlich vor dem Nullpunkt liegt. Analog befindet sich $(\kappa_0^* + 50)$ zeitlich nach dem Nullpunkt, da die Steigung positiv ist. Für alle κ_0 in \mathfrak{J}_κ wird der Wert der Steigung m_{κ_0} durch lineare Regression bestimmt und anschließend als Funktion von κ_0 aufgetragen, was in Abbildung 3.9d gezeigt ist. Dort entspricht jeder blaue Kreis einer Steigung m_{κ_0} von $\phi(\nu_1[j])$ für ein κ_0 aus \mathfrak{J}_κ aus Abbildung 3.9c. Diese Steigungen m_{κ_0} werden wiederum einer linearen Regression unterzogen. Der Nulldurchgang der so erhaltenen Ausgleichsgeraden legt ein Bin κ als Nullpunkt K fest. Durch die diskreten κ wird unter Umständen der Nulldurchgang nicht exakt mit einem Bin übereinstimmen. In diesem Fall gibt es ein negatives und ein positives κ , welche als K in Frage kommen. Es wird das Bin ausgewählt für das $|m_{\kappa_0}|$ am kleinsten ist. In dem Fall der Abbildung 3.9 ist das durch das Maximum angenäherte κ_0^* das Bin 550 und das nach der automatisierten Suche definierte K Bin 546. Die zum Nullpunkt gehörige Phase ϕ_K wird nun in Abbildung 3.9c als konstanter Wert mit -0.27 abgelesen.

MCT-Array Im Folgenden wird noch einmal kurz zusammengefasst, wie das Signal $S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa], t_2, \nu_3)$ zustande kommt, bevor auf dessen dFT eingegangen wird. Die Probestrahlintensität wird als Funktion der Frequenz ν_3 , der Kohärenzzeit t_1 und der Wartezeit t_2 detektiert. Der vom Polychromator und MCT-Array zur Detektion eingestellte Frequenzbereich wird durch den des Probepulses festgelegt. Die Zeit t_2 wird durch die Position des LVW bestimmt. Das vom MCT-Array aufgenommene Signal bestimmt sich zu [87, 88]

$$\begin{aligned} S(t_1[\kappa], t_2, \nu_3) &\propto |E_3(\nu_3) \\ &\quad + i\nu_3[P^{(1)}(\nu_3) + P_{\text{pp1}}^{(3)}(t_1, t_2, \nu_3) + P_{\text{pp2}}^{(3)}(t_2, \nu_3) + P_{2\text{D}}^{(3)}(t_1, t_2, \nu_3)] \\ &\quad + E_{\text{scatter}}(t_1, t_2, \nu_3)|^2. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Hier sind Beiträge die aus der Wechselwirkung eines oder mehrerer Pulse mit der Messlösung resultieren als Polarisationen nach $E \propto i\nu P$ [87] aufgeführt. Darüber hinaus ist $E_3(\nu_3)$ das Feld des Probepulses, welcher in der Pump-Probe-Geometrie als lokaler Oszillator dient. $P^{(1)}(\nu_3)$ ist die Polarisation erster Ordnung, induziert durch den Probepuls. Aufgrund der Division durch das Referenzsignal liefert $P^{(1)}(\nu_3)$ keinen von ν_3 abhängigen Signalbeitrag. $P_{pp1,2}^{(3)}$ sind je die Polarisation dritter Ordnung die als Pump-Probe-Signale durch die Wechselwirkung des ersten oder des zweiten Pumpulses und des Probepulses mit der Messlösung zu verstehen sind. $P_{pp1}^{(3)}$ kommt durch den Pumpuls aus dem beweglichen Strahlengang des MZ zustande, wie es in Abschnitt 3.1.3 beschrieben ist. Durch Verwendung von Ch3 ist dieser Beitrag zum Signal bereits entfernt worden. Der durch den fixierten Arm des MZ laufende Pumpuls P_2 erzeugt das statische Signal $P_{pp2}^{(3)}$, welches nach dFT bezüglich t_1 zu einer Deltafunktion wird. $P_{2D}^{(3)}(t_1, t_2, \nu_3)$ ist der gesuchte Signalbeitrag der durch Wechselwirkung aller drei Pulse induziert wird. Geht man davon aus, dass der Streulichtbeitrag $E_{\text{scatter}}(t_1, t_2, \nu_3)$ nur eine untergeordnete Rolle spielt, da darauf geachtet wird, Streulicht durch sorgfältige Justage sowie die Verwendung von Ch2 zu eliminieren, gilt für das in Bins sortierte Signal [57, 88]

$$S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa], t_2, \nu_3) \propto \text{Re} \left[E_3(\nu_3) \cdot E_{2D}^{(3)}(t_1, t_2, \nu_3) \right]. \quad (3.12)$$

Das Signal $S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa], t_2, \nu_3)$ kommt demnach durch die Interferenz des Feldes des lokalen Oszillators $E_3(\nu_3)$ mit dem Feld $E_{2D}^{(3)}(t_1, t_2, \nu_3)$ zustande. Daher spricht man in diesem Fall von heterodyner Signalaufnahme [57].

Bevor das Signal $S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa], t_2, \nu_3)$ einer Fourier-Transformation unterzogen wird, werden eine Apodisierung und ein Zero-Padding durchgeführt. Bei der Apodisierung wird eine Dreiecksfunktion mit der Signalfunktion multipliziert. Die Funktionswerte der Dreiecksfunktion sind im Bereich des Signals ungleich Null, und verschwinden an den Grenzen des Signalintervalls. Durch die Multiplikation von Signal- und Dreiecksfunktion werden die Ränder der Signalfunktion geglättet und Artefakte durch Sprünge in der zu transformierenden Funktion vermieden. Beim Zero-Padding wird die gleiche Anzahl an Datenpunkten des Signals als Nullen an S_{MZ} angehängt. Die Gesamtzahl der Bins ist somit $B' = 2 \cdot B$ mit den dazugehörigen Zeitfenstern κ' . Durch dieses Verfahren erhält man eine höhere Frequenzauflösung und das S/N-Verhältnis wird vergrößert.

Für das 2D-Spektrum ist nur der Realteil der dFT nach t_1 relevant [61]

$$S_{2D}(\nu_1[j], t_2, \nu_3) = \text{Re} \left[t_{\text{bin}} \sum_{\kappa'=1}^{B'} S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa' + K - 1], t_2, \nu_3) \times \exp \left(-2\pi i \frac{(\kappa' - 1)(j - 1)}{B'} - i\phi_K \right) \right]. \quad (3.13)$$

Hier ist t_{bin} die Breite der Zeitfenster. Die relative Phase der beiden Pumppulse im zeitlichen Nullpunkt K ist ϕ_K . Die durch die beiden Chopper korrigierte und in Zeitfenster geordnete Probepulsintensität ist $S_{\text{MZ}}(t_1[\kappa'], t_2, \nu_3)$. Da das Pumpuls-Paar kollinear ist, tragen rephasierende und nicht-rephasierende Anteile zum Spektrum bei und es wird stets ein absorptives 2D-Spektrum beobachtet [33].

Ist die dFT aus Gleichung 3.13 für S_{MZ} durchgeführt, wird der nächste Wartezeitpunkt t_2 durch den LVW angefahren und der Signalverarbeitungsprozess wird erneut durchlaufen, so lange bis alle gewünschten Wartezeiten t_2 vermessen sind.

3.1.5 Puls-Charakterisierung

Die Pump-Probe-Apparatur wird hinsichtlich ihrer Pulsdauern sowie der Zeitauflösung charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind in Abbildung 3.10 grafisch dargestellt.

Pulsdauer Die Messung der Pulsdauern erfolgt über einen dafür aufgebauten Autokorrelator [89]. Ein nach der Autokorrelation detektiertes Signal ist proportional zur Intensitätskorrelationsfunktion zweiter Ordnung [90]

$$I_{\text{AK}}(\tau_{\text{AK}}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(t') I_2(t' + \tau_{\text{AK}}) dt'. \quad (3.14)$$

Die Intensitäten der autokorrelierten Pulse sind I_1 und I_2 und τ_{AK} ist deren zeitliche Verzögerung zueinander. Unter Vernachlässigung von Dispersion ist $I_1(t') \propto I_2(t')$. In Abbildung 3.10a ist $I_{\text{AK}}(\tau_{\text{AK}})$ der abgeschwächten Pulse des CPA gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung an die Funktion [90]

$$I_{\text{AK}}(\tau_{\text{AK}}) = I_0 \frac{\tau_{\text{AK}} \cdot \cosh(\tau_{\text{AK}}) - \sinh(\tau_{\text{AK}})}{\sinh^3(\tau_{\text{AK}})}, \quad (3.15)$$

was der Autokorrelationsfunktion eines sech^2 -Pulses entspricht. Es ergibt sich eine FWHM von 230 fs, was einer Pulsdauer von etwa 150 fs entspricht¹⁷.

Zeitauflösung Um die Zeitauflösung des Experiments zu bestimmen, führt man ein Pump-Probe-Experiment mit einem Medium durch, welches eine im Vergleich zu den Pulsdauern des Experiments instantane Antwortfunktion besitzt. Pump- und Probepuls werden in einem AgGaS₂-Kristall (5x5x0.4 mm³) räumlich und zeitlich überlagert,

¹⁷Für sech^2 -Pulse muss der Wert der vollen Halbwertsbreite durch 1.543 dividiert werden [90].

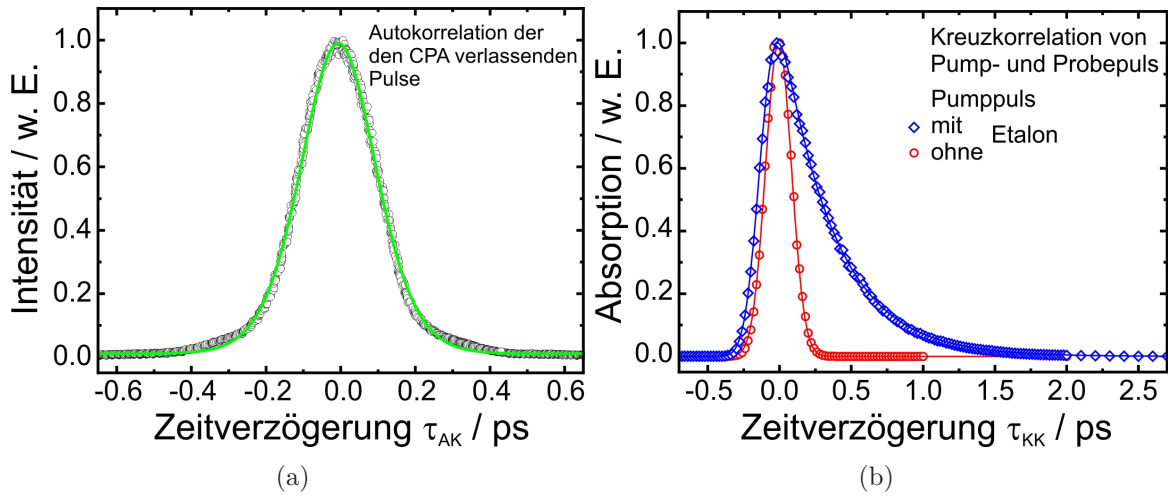


Abbildung 3.10: (a) Autokorrelationssignal. Es ergibt sich eine FWHM von 230 fs, wodurch sich eine Pulsdauer von etwa 150 fs unter der Annahme von sech^2 -Pulsen ergibt (grüne Linie). (b) Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls. Das Gaußprofil in rot wird durch Gleichung 3.17 angepasst und liefert eine FWHM von 210 fs. Für das Profil in blau hat der Pumpuls durch Passieren des Etalons im Strahlengang ein Lorentz-Profil. Der Verlauf der Kreuzkorrelation wird mit Gleichung 3.18 angepasst. Das Signal ist nach 450 fs auf die Hälfte seiner Ausgangsintensität abgeklungen.

und das frequenzverdoppelte Signal wird mittels einer Indium-Gallium-Arsenid-Diode (J18-18I-RO1M-1.9) in Abhängigkeit der Wartezeit t_2 des LVW detektiert. In Analogie zur Autokorrelationsmessung wird die Zeitverzögerung zwischen beiden am Signal beteiligten Pulsen als τ_{KK} bezeichnet. Dieses Signal beschreibt eine instantane Gerätefunktion $R(\tau_{KK})$. Die Zeitauflösung wird definiert als die Zeit, bei der $R(\tau_{KK})$ auf die Hälfte des Ausgangssignals abgeklungen ist. Die Gerätefunktion entspricht der Faltung der Intensitäten von Pump- und Probepuls

$$R(\tau_{KK}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{pump}}(t') I_{\text{probe}}(t' + \tau_{KK}) dt'. \quad (3.16)$$

Der Pumpuls kann im Experiment mit und ohne Etalon im Strahlengang verwendet werden. Wird ohne Etalon gemessen, ergibt sich aus der Faltung von Pump- und Probepuls, die dann beide gaußförmig sind, als Gerätefunktion wieder eine Gaußfunktion:

$$R_{\text{DFG}}(\tau_{KK}) = \frac{1}{\sigma_{\text{DFG}} \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\tau_{KK}^2}{2\sigma_{\text{DFG}}^2}\right). \quad (3.17)$$

Die Standardabweichung (als Maß für eine Breite) der gefalteten Funktion ergibt sich durch $\sigma_{\text{DFG}} = \sqrt{\sigma_{\text{Pu}}^2 + \sigma_{\text{Pr}}^2}$ aus den Standardabweichungen des Pump- und Probe-

pulses. Werden die Experimente mit Etalon im Strahlengang durchgeführt, wird der Pumpuls durch eine einseitig monoexponentiell abfallende Funktion beschrieben. Die Gerätefunktion ergibt sich dann zu [91]

$$R_{\text{Etalon}}(\tau_{\text{KK}}) = \frac{1}{2} \cdot \exp\left(-\tau_{\text{KK}}\lambda + \frac{\sigma_{\text{Pr}}^2\lambda^2}{2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\sigma_{\text{Pr}}\lambda}{\sqrt{2}} - \frac{\tau_{\text{KK}}}{\sigma\sqrt{2}}\right), \quad (3.18)$$

mit λ als eine reziproke Zeitkonstante des monoexponentiellen Abfalls des Pumpulses und σ_{Pr} als Standardabweichung des Probepulses. Abbildung 3.10b zeigt die angepassten Kreuzkorrelationen für beide Formen des Experiments. Die Anpassung für das Signal in rot, welches durch einen Pumpuls ohne Passieren des Etalons zustande kommt, ist mit Hilfe von Gleichung 3.17 durchgeführt und liefert eine Zeitauflösung von 210 fs. Die FWHM des durch Gleichung 3.18 angepassten blauen Signals für den Pumpuls nach Passieren des Etalons liegt bei 450 fs.

3.2 Probenpräparation

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 mit ihrer jeweiligen Reinheit und dem Hersteller aufgelistet. 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4, 12K4), 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan (15-Krone-5, 15K5) und 1,2-Bis(2-methoxyethoxy)ethan (Trisoxymethylen, TOE) kommen von Sigma Aldrich mit einer Reinheit von $\geq 98\%$. Um Messlösungen herzustellen, wird zunächst Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4 , Sigma Aldrich) mit einem Überschuss an Wasser gemischt. Die Löslichkeit von Wasser in CCl_4 bei Zimmertemperatur beträgt 0.0087 mol/L [92], sodass eine definierte Lösung präpariert werden kann, indem nur die CCl_4 -Phase weiter verwendet wird. Danach wird jeweils 12K4, 15K5 oder TOE in einer Konzentration von etwa 0.4 mol/L zu der binären Lösung gegeben.

Für Anilin und 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) ist eine möglichst wasserfreie Probe herzustellen. Um sicherzustellen, dass die Lösungsmittel (CCl_4 , CDCl_3) wasserfrei sind, werden sie vor Verwendung in einer Mikrowelle (Discover, CEM) für 10 min bei 10 W getrocknet. Für Anilin wird eine etwa 50 mM Lösung durch einfaches Mischen mit CCl_4 hergestellt. DHN liegt als Feststoff vor. Da die Löslichkeit von DHN in CCl_4 nicht ausreichend gut ist, um eine für die Experimente ausreichend konzentrierte Lösung herzustellen, wird die Probe in CDCl_3 gelöst. Dafür wird eine Lösung einer Konzentration von 30 mM hergestellt. Nach Behandlung im Ultraschallbad für 30 min wird die Lösung filtriert (Minisart 17576K, Porengröße 45 μm , Sartorius). Anhand der im Filter verbleibenden Masse an DHN, die durch Wiegen des Filters vor und nach seiner Benutzung bestimmt werden kann, errechnet sich eine Konzentration der Messlösung von etwa 15 mM.

Tabelle 3.1: Chemikalien mit im Folgenden verwendeten Abkürzungen. Außerdem sind Reinheit und Hersteller angegeben und die Konzentrationen, mit denen die jeweiligen Substanzen im Experiment eingesetzt werden.

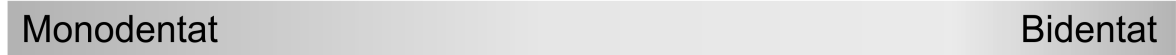
Chemikalie	Abk.	Reinheit	Hersteller	Konz.
1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan	12K4	$\geq 98 \%$	Sigma Aldrich	0.4 M in CCl_4
1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan	15K5	$\geq 98 \%$	Sigma Aldrich	0.4 M in CCl_4
1,2-Bis(2-methoxyethoxy)ethan	TOE	99%	Sigma Aldrich	0.4 M in CCl_4
Anilin	-	$\geq 99.5 \%$	Sigma Aldrich	50 mM in CCl_4
1,8-Dihydroxynaphthalin	DHN	98 %	Chemos	30 mM in CDCl_3
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	$\geq 99 \%$	Sigma Aldrich	-
Trichlormethan-d	CDCl_3	99.5 %	Eurisotop	-

Die präparierten Lösungen werden in eigens gebaute Zellen mit zwei jeweils 4 mm dicken CaF_2 -Fenstern (MolTech) gefüllt. Der Abstand zwischen den beiden Fenstern von 2 mm wird durch einen Teflon-Abstandshalter ermöglicht. Das Volumen der Messlösung beträgt etwa 1.4 ml. Um eine Messlösung zu charakterisieren oder eine Qualitätsüberprüfung durchzuführen, werden statische IR-Spektren mit einem kommerziellen Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (Thermo Scientific, Nicolet 5700 FT-IR) aufgenommen. Das Spektrometer erlaubt die Datenaufnahme in einem spektralen Bereich von 400 cm^{-1} bis 7000 cm^{-1} . Üblicherweise wird eine Auflösung von 1 nm eingestellt und über 20 Aufnahmen gemittelt.

4 Intermolekulare Wasserstoffbrücken

Kronenether sind bezüglich ihrer Bindungsaffinität zu unterschiedlichen Liganden in der Forschung von besonderem Interesse, da sie als einfache Modellsysteme Denkanstöße für ein Verständnis von biochemischen Erkennungsprozessen liefern können [93]. Dabei ist 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan (18-Krone-6) in Verbindung mit kleinen Kationen [93–95] oder Wasser [96–98] der am häufigsten in der Literatur charakterisierte Kronenether. Für ihn ist die Existenz von zwei Bindungsmotiven mit Wasser, Monodentat und Bidentat, etabliert [10,11]. Im Gegensatz dazu ist der kleinstmögliche Kronenether, 1,4-Dioxan (in Analogie zur Nomenklatur der Kronenether 6-Krone-2), aufgrund seines geringen O-O-Abstands nur in der Lage, Monodentate auszubilden [99]. Fügt man eine weitere Oxyethyleneinheit ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) hinzu, handelt es sich um 9-Krone-3. Eine zweifache Verbrückung eines Wassermoleküls wäre hier nur zum nächsten Nachbar-Sauerstoffatom des Ethers möglich. Da der Abstand der Sauerstoffatome nicht viel größer ist als der im 6-Krone-2, sind Bidentate auch hier nicht zu erwarten. Offensichtlich existiert eine Lücke zwischen den bereits anerkannten Forschungsergebnissen für Komplexe von Wasser mit 6-Krone-2 bzw. 9-Krone-3 und 18-Krone-6, wie es in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist. Die Kronenether, deren Anzahl an Sauerstoffatomen zwischen beiden letztgenannten liegt, 12-Krone-4 und 15-Krone-5, sind in Komplexen mit Wasser bisher nicht untersucht worden. Die Motivation dieses Teils der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Lücke zu schließen und herauszufinden, ab welcher Sauerstoffatomanzahl Kronenether in der Lage sind, Bidentat-Bindungsmotive auszubilden. Zusätzlich wird Trisoxymethylen (TOE), als offenkettiges Pendant zu 12-Krone-4, untersucht, da er eine Erweiterung der Flexibilität des Rezeptors bedeutet.

In diesem Kapitel werden 2D-IR-Spektren im Hydroxyl-Streckschwingungsbereich von komplex gebundenem Wasser an jeweils 12-Krone-4, 15-Krone-5 und TOE präsentiert. Die Pump-Probe-Spektren werden mittels der 2D-IR-Lochbrenn-Methode aufgenommen. Die OH-Streckschwingungen von Wasser dienen als spektroskopische Sonden, um die verschiedenen wasserstoffverbrückten Konfigurationen der Aggregate von Ethern und Wasser zu identifizieren. Die Daten werden in Hinsicht auf die Existenz von Monodentat- bzw. Bidentat-Bindungsmotiven und die thermisch aktivierte Konversion



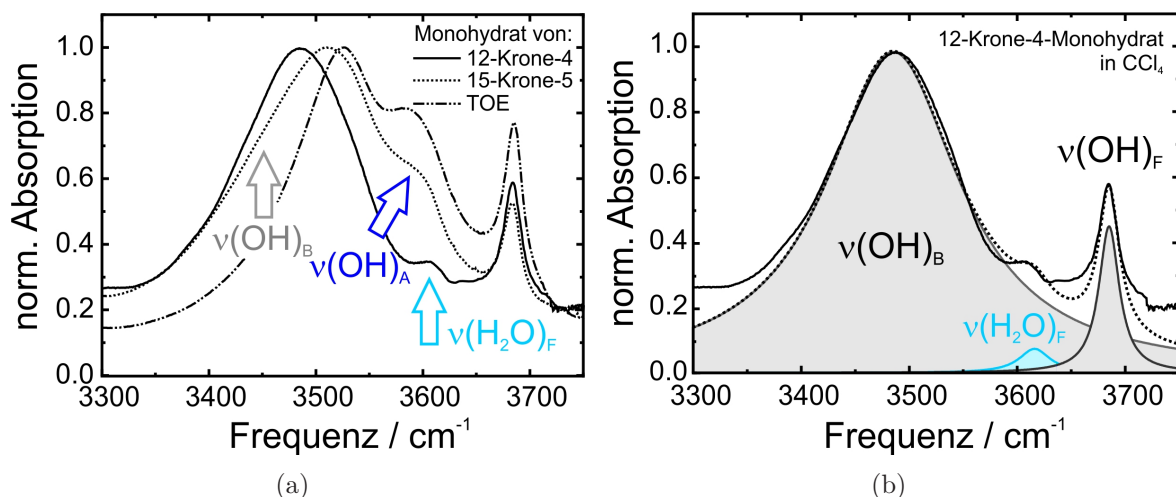


Abbildung 4.2: (a) FTIR-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Ether-Wasser-Komplexe, 12K4-, 15K5- und TOE-Monohydrat in CCl_4 . (b) FTIR-Spektrum (durchgezogene Linie) und durch drei Lorentz-Profile angepasstes Spektrum (gestrichelte Linie) von 12K4-Monohydrat in CCl_4 . Die drei Absorptionsbanden entsprechen der gebundenen und der freien OH-Streckschwingung des Wassers auf 12K4 im Monodentat-Bindungsmotiv und der symmetrischen Streckschwingung von freiem Wasser in CCl_4 .

Streckschwingung von freiem Wasser in CCl_4 zuordnen. Freies Wasser in CCl_4 lässt zwei Banden bei 3616 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} erscheinen, die je der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung von H_2O entsprechen [101,102]. Die asymmetrische OH-Streckschwingung ist im FTIR-Spektrum nicht zu erkennen, da sie von der freien OH-Oszillation überlagert wird.

Der Makrozyklus von 15K5 ist gegenüber dem von 12K4 um eine Oxyethyleneinheit erweitert. Das FTIR-Spektrum von 15K5-Monohydrat unterscheidet sich von dem des 12K4-Monohydrats zum einen durch die oben beschriebene Verschiebung der maximalen Absorption und zum anderen durch das Auftauchen eines weiteren Signals bei 3590 cm^{-1} . Letzteres kann nicht der Absorption der symmetrischen Streckschwingung von Wasser im Lösungsmittel zugeordnet werden. Für eine solche Zuordnung ist die Bande zu stark, da Wasser nur in einer sehr geringen Konzentration von 0.0087 mol/L in der Lösung [92] vorliegt und vornehmlich an den Ether gebunden ist. Die auftretende Bande um 3590 cm^{-1} ist einem zweiten Bindungsmotiv, dem Bidentat, zuzuordnen. Es wird angenommen, dass dieses Bindungsmotiv verantwortlich ist für zwei Resonanzen, die als symmetrische und asymmetrische Streckschwingung des Substrats bezeichnet werden [10]. Die oben beschriebene Absorption bei 3590 cm^{-1} wird der asymmetrischen OH-Streckschwingung zugeordnet. Die niederfrequenter symmetrische Streckschwingung ist in den Absorptionsspektren weniger deutlich zu erkennen.

Sie wird zwischen 3480 cm^{-1} (gebundenes OH des Monodentats) und 3590 cm^{-1} (asymmetrische OH-Streckschwingung) vermutet, da die beiden Resonanzen des Bidentats spektral zwischen denen des Monodentats einzuordnen sind. Im Bidentat sind die Wasserstoffbrücken geringfügig länger und damit schwächer als die des Monodentates [10]. Das Verschieben der maximalen Absorption von 15K5, im Vergleich zu 12K4, gibt einen Hinweis auf die Absorption der symmetrischen Streckschwingung. Das Signal bei 3510 cm^{-1} ist hauptsächlich eine Überlagerung der gebundenen OH-Streckschwingung des Monodentats und der symmetrischen Schwingung des Bidentates. Das gebundene OH des Monodentats von 15K5-Monohydrat ist in Abbildung 4.2a durch die asymmetrische Verbreiterung am niederfrequenten Rand der OH-Bande zu erkennen (grauer Pfeil). Festzuhalten bleibt, dass eine Erweiterung des zyklischen Ethers um eine Oxyethyleneinheit die Größe und Flexibilität so beeinflusst, dass eine neue Art von Bindungsmotiven möglich wird. Unterstützt wird diese These beim Betrachten des FTIR-Spektrums des Polyethers TOE in Abbildung 4.2. TOE besitzt wie 12K4 vier Sauerstoffatome, jedoch ist es azyklisch und seine Struktur ist damit flexibler als die von 12K4. Auch hier treten Bidentat-Banden auf. Im Vergleich zum 15K5 ist die maximale Absorption weiter blauverschoben und die asymmetrische OH-Streckschwingung des gebundenen Wassers ist noch stärker ausgeprägt.

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der 2D-IR-Messungen an den vorgestellten Polyethern präsentiert. Zur Übersicht sind in Tabelle 4.1 alle auftretenden Signale zusammengefasst. Die Bezeichnung der Signale, die im Folgenden verwendet wird, orientiert sich nach der Art der OH-Streckschwingung, wie sie bisher in der Literatur beschrieben wurde [10,99]. Daher kennzeichnen F und B die freie bzw. gebundene OH-Streckschwingung des Monodentats, während X und Y die beiden durch das Bidentat verursachten Schwingungen darstellen.

4.1 12-Krone-4-Monohydrat

In Abbildung 4.3 sind 2D-Kontur-Diagramme von 0.4 M 12-Krone-4-Monohydrat in CCl_4 bei Pump-Probe-Verzögerungen t_2 von 800 fs und 3 ps gezeigt. Die Daten wurden unter magischem Winkel aufgenommen. Die Spektren zeigen die differentielle optische Dichte der Messlösung $\Delta OD(\nu_{\text{pump}}, \nu_{\text{probe}}, t_2)$, induziert durch den Pumpimpuls, als Funktion der Pump- und Probefrequenz und der Wartezeit t_2 . Eine negative optische Dichte ist in blauen Farben dargestellt, eine positive in roten Farben und Werte um Null sind weiß. Die Spektren sind normiert auf das maximal negative Signal $(\nu_{\text{probe}}/\text{cm}^{-1}, \nu_{\text{pump}}/\text{cm}^{-1}) = (3480, 3480)$. Zur Orientierung ist oberhalb und seitlich

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der auftretenden Signale aus den 2D-IR-Messungen an 12-Krone-4-, 15-Krone-5- und TOE-Monohydrat. Die OH-Streckschwingungen sind für das Monodentat mit F (frei) und B (gebunden) bezeichnet. Für das Bidentat ist Y die höherfrequente und X die niederfrequente Schwingung.

	Diagonalsignale ^a ($\nu_{\text{probe}}, \nu_{\text{pump}}$) ^b	Transiente Absorption	Kreuzsignale
12K4			
F	(3690, 3690)	(- , -) ^c	(3480, 3690)
B	(3480, 3480)	(3250, 3480)	(3690, 3480)
Y	(- , -)	(- , -)	(- , -)
X	(- , -)	(- , -)	(- , -)
15K5			
F	(3690, 3690)	(3550, 3690)	(3480, 3690)
B	(3480, 3480)	(3300, 3480)	(- , -)
Y	(3590, 3590)	(3350, 3590)	(3520, 3590)
X	(3520, 3520)	(3330, 3520)	(3590, 3520)
TOE			
F	(3690, 3690)	(3550, 3690)	(3480, 3690)
B	(3480, 3480)	(3300, 3480)	(3690, 3480)
Y	(3590, 3590)	(3350, 3590)	(3520, 3590)
X	(3520, 3520)	(- , -)	(3590, 3520)

^a Für Diagonalsignale ist $\nu_{\text{probe}} = \nu_{\text{pump}}$.

^b in (cm^{-1} , cm^{-1})

^c Für leere Klammern können im 2D-Spektrum keine Signale beobachtet werden.

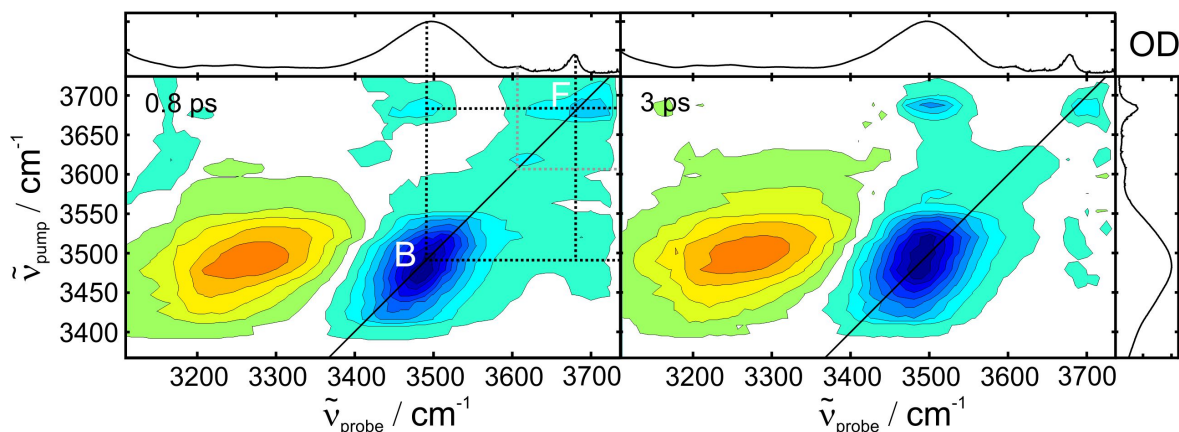


Abbildung 4.3: 0.4 M 12-Krone-4-Monohydrat in CCl_4 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. 2D-Kontur-Diagramme aufgenommen bei Wartezeiten von 800 fs und 3 ps. Gestrichelte schwarze Linien heben die Diagonal- und Nicht-Diagonalbeiträge des Kreuzsignal-Musters hervor.

der Diagramme jeweils das lineare Absorptionsspektrum dargestellt. Die Bezeichnungen der auftretenden Signale richtet sich nach Tabelle 4.1.

Tritt der schmalbandige Pumpuls in Resonanz mit einer Absorption einer Schwingung, wird deren erster angeregter Zustand $|1\rangle$ bevölkert und ihr Grundzustand $|0\rangle$ entvölkert. Daraus resultiert eine negative differentielle optische Dichte auf der Diagonalen, für die $\nu_{\text{pump}} = \nu_{\text{probe}}$. Die beiden im FTIR-Spektrum in Abbildung 4.2 gefundenen Banden zeigen solche Diagonalbeiträge (B und F). Das Grundzustandsausbleichen von B bei (3480, 3480) ist deutlicher ausgeprägt als das von F bei (3690, 3690), da auch die Absorption von B im linearen Spektrum stärker ist. Weiterhin ist die transiente Absorption vom ersten in den zweiten angeregten Zustand für B zu erkennen. Das Signal ist aufgrund des anharmonischen Charakters der OH-Oszillationen um 230 cm^{-1} rotverschoben. Die transiente Absorption findet sich bei 3250 cm^{-1} . Für F wird keine transiente Absorption beobachtet. In Analogie zu Untersuchungen an 18-Krone-6-Monohydrat [11] müsste sie bei etwa 3550 cm^{-1} liegen. Ein weiterer schwacher Diagonalbeitrag ist um 3600 cm^{-1} zu erkennen. Er entspricht der symmetrischen Streckschwingung von freiem Wasser in CCl_4 .

Neben diesen Diagonalbeiträgen weist das 2D-Spektrum ausgeprägte Nicht-Diagonalbeiträge bereits zu frühen Wartezeiten auf. In Abbildung 4.3 sind diese durch die schwarzen, gestrichelten Linien gekennzeichnet. Stellt man den Pumpuls so ein, dass er mit dem gebundenen OH bei 3480 cm^{-1} in Resonanz ist, so wird der Grundzustand, den sich freies und gebundenes OH teilen, entvölkert. Daher resultiert ein schwaches Kreuzsignal bei (3690, 3480) zu frühen Wartezeiten t_2 . Tauscht man Pump- und Pro-

befrequenz, so erkennt man ein weiteres Kreuzsignal bei (3480, 3690). Diese beiden komplementären Signale bestätigen die bisherige Zuordnung der beiden Banden im linearen FTIR-Spektrum zu einem Monodentat-Bindungsmotiv und die Kopplung zwischen freier und gebundener OH-Streckschwingung.

4.2 15-Krone-5-Monohydrat

2D-IR-Spektren von 0.4 M 15K5-Monohydrat in CCl_4 zu den Wartezeiten von 800 fs, 1.5 ps, 3 ps und 5 ps sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Im Unterschied zu den Spektren von 12K4-Monohydrat sind vier separierte Diagonal-Absorptionen bei B (3480, 3480), X (3520, 3520), Y (3590, 3590) und F (3690, 3690) zu erkennen. Die transienten Absorptionen für B, X und Y sind etwa 200 cm^{-1} rotverschoben aufzufinden. Für 15-Krone-5-Monohydrat ist auch die transiente Absorption von F bei (3550, 3690) sichtbar. Die gestrichelten Linien heben das Kreuzsignal-Muster für B und F hervor, das auf die Kopplung der freien und gebundenen OH-Streckschwingung des Monodentates zurückzuführen ist, wie es schon bei 12K4-Monohydrat beobachtet wurde. Wie bereits für das FTIR-Spektrum von 15K5 in Abbildung 4.2a diskutiert wurde, können die separierten Banden X und Y dem Bidentat-Bindungsmotiv zugeordnet werden. Zwei wichtige Informationen können den 2D-IR-Spektren aus Abbildung 4.4 entnommen werden. Zum einen erscheinen keine Kreuzsignale zwischen den Banden des Monodentats (B bzw. F) und denen des Bidentates (X bzw. Y). Dies würde auf einen Austausch zwischen den Monodentaten und Bidentaten hinweisen. Eine solche Umwandlung der unterschiedlichen Bindungsmotive würde ein Brechen oder eine Bildung von Wasserstoffbrücken voraussetzen. Da keine Kreuzsignale zwischen den beschriebenen Signalen zu den betrachteten Wartezeiten auftreten, kann daraus gefolgert werden, dass eine Interkonversion zwischen Monodentat und Bidentat auf der Zeitskala der OH-Streckschwingungslebensdauer langsam sein muss. Das Ausbleiben der Kreuzsignale wurde auch in Untersuchungen von 18-Krone-6-Monohydrat gefunden [11]. Zum anderen treten Kreuzsignale zwischen X und Y erst verzögert auf, was durch grau gestrichelte Linien in Abbildung 4.4 deutlich gemacht ist. Wenn die Absorptionen X und Y der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung eines Bidentates zugeordnet werden, müsste ebenso wie für freie und gebundene OH-Schwingung des Monodentates eine Kopplung, also direkte Kreuzsignale, beobachtet werden können. Solche direkt auftretenden Signale konnten für die beiden OH-Streckschwingungsmoden von monomeren Wasser in Acetonitril bereits identifiziert werden [103]. Dieses Verhalten kann für 15K5-Monohydrat nicht nachgewiesen werden und lässt eine Zuordnung von X und Y

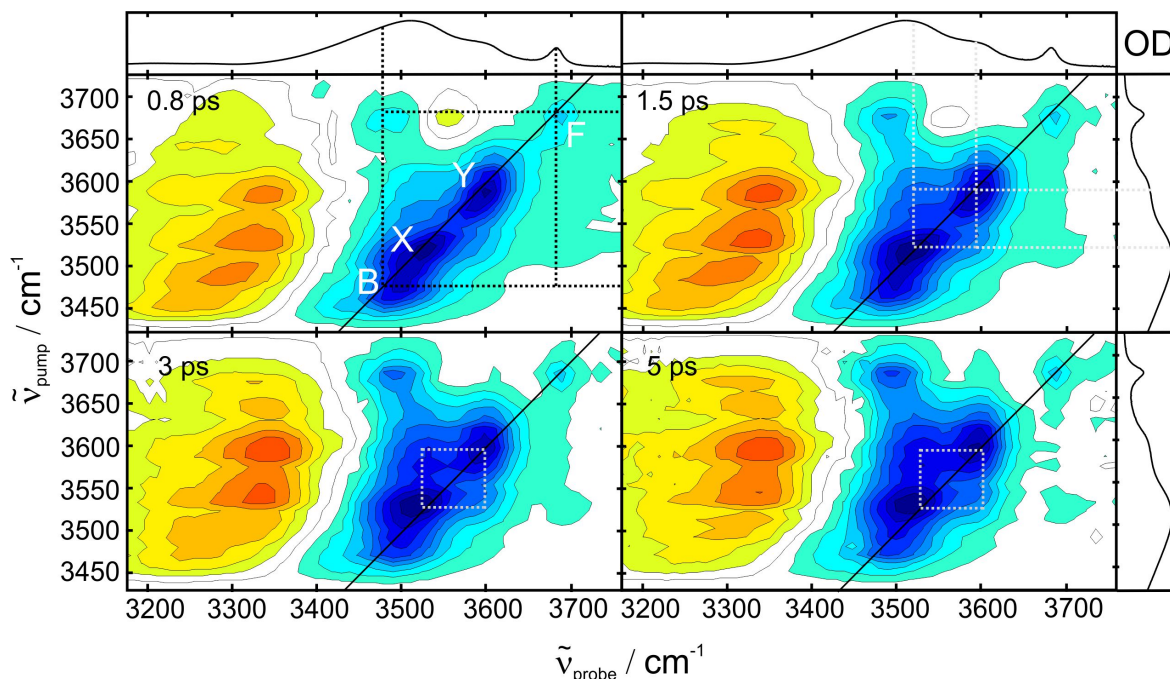


Abbildung 4.4: 0.4 M 15-Krone-5-Monohydrat in CCl_4 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. 2D-Kontur-Diagramme aufgenommen bei Wartezeiten von 800 fs, 1.5 ps, 3 ps und 5 ps. Gestrichelte schwarze Linien heben die Diagonal- und Nicht-Diagonalbeiträge des Kreuzsignal-Musters hervor. Gestrichelte graue Linien verdeutlichen das Signalmuster des chemischen Austauschs.

zu symmetrischer und asymmetrischer OH-Streckschwingung eines einzigen Bidentats fragwürdig erscheinen. Vielmehr deutet ein verzögert auftretendes Kreuzsignal-Muster auf einen chemischen Austausch verschiedener Bidentat-Bindungsmotive hin.

Ein Kreuzsignal-Muster, wie es für das Ausbleichen der Grundzustände beobachtet wird, bleibt für die transienten Absorptionen im Verborgenen. Aufgrund der Linienbreite für die Übergänge von $\nu = 1$ nach $\nu = 2$ werden die erwarteten Kreuzsignale nicht aufgelöst [11].

4.3 Trisoxymethylen-Monohydrat

In Abbildung 4.5a ist ein 2D-Spektrum von 0.4 M TOE-Monohydrat bei 0.45 ps gezeigt. Auf der Diagonalen sind die Absorptionen bei B, X, Y und F deutlich erkennbar. Wie schon bei 12K4- und 15K5-Monohydrat beobachtet ist die Kopplung von B und F, durch die Kreuzsignale, sichtbar. Zu der frühen Wartezeit von 0.45 ps sind außer den transienten Absorptionen keine weiteren Nicht-Diagonalsignale zu beobachten. Kreuzsignale zwischen Monodentat- und Bidentatbanden treten für TOE, wie auch bei 15K5,

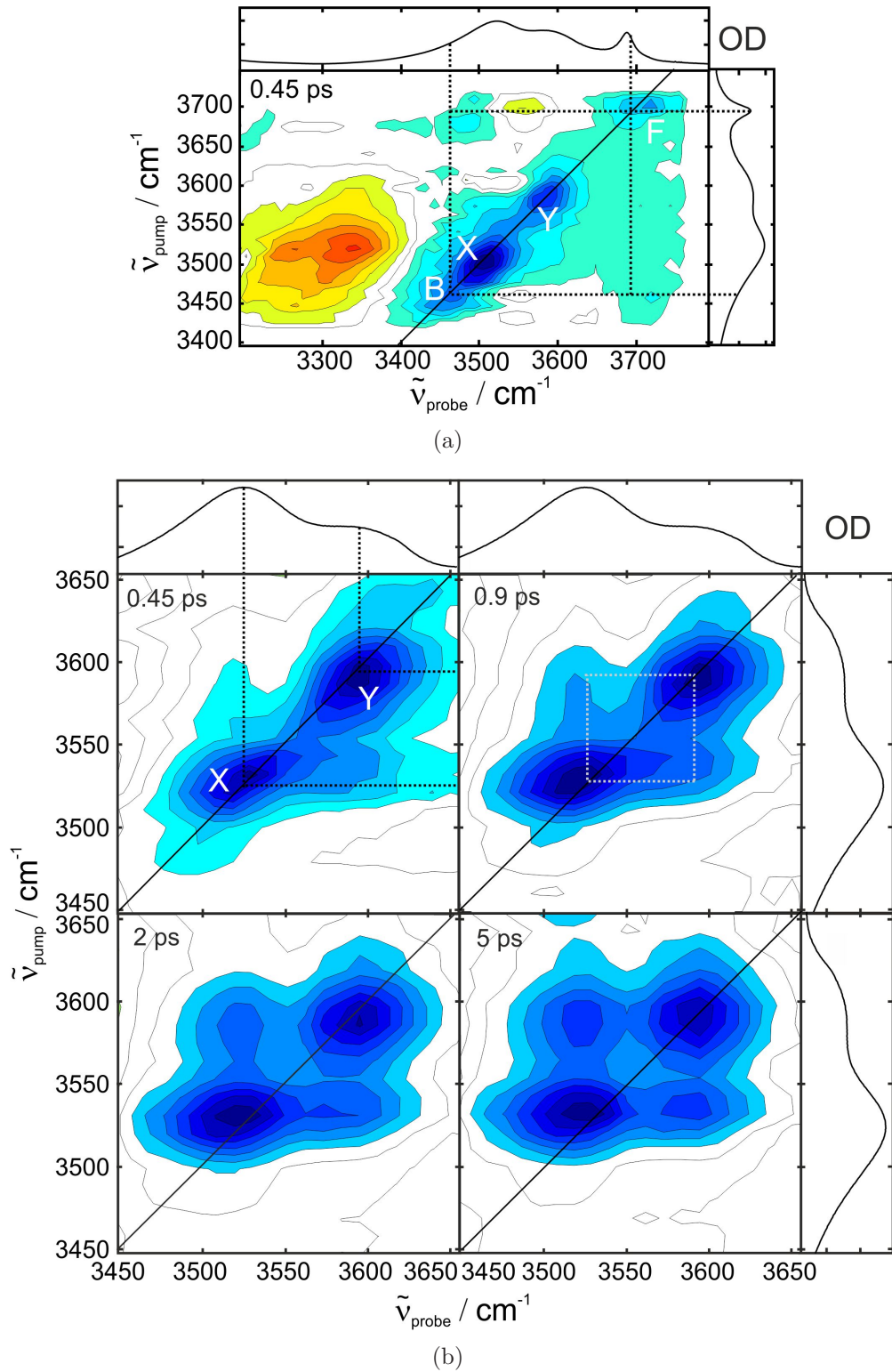


Abbildung 4.5: TOE in CCl_4 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. (a) 2D-Kontur-Diagramm bei der Wartezeit 0.45 ps. Kreuzsignale, die durch die Kopplung von freier und gebundener OH-Streckschwingung zustande kommen, sind erkennbar. (b) Vergrößerter Ausschnitt des Kreuzsignal-Musters zu Wartezeiten von 0.45 ps, 0.9 ps, 2 ps und 5 ps.

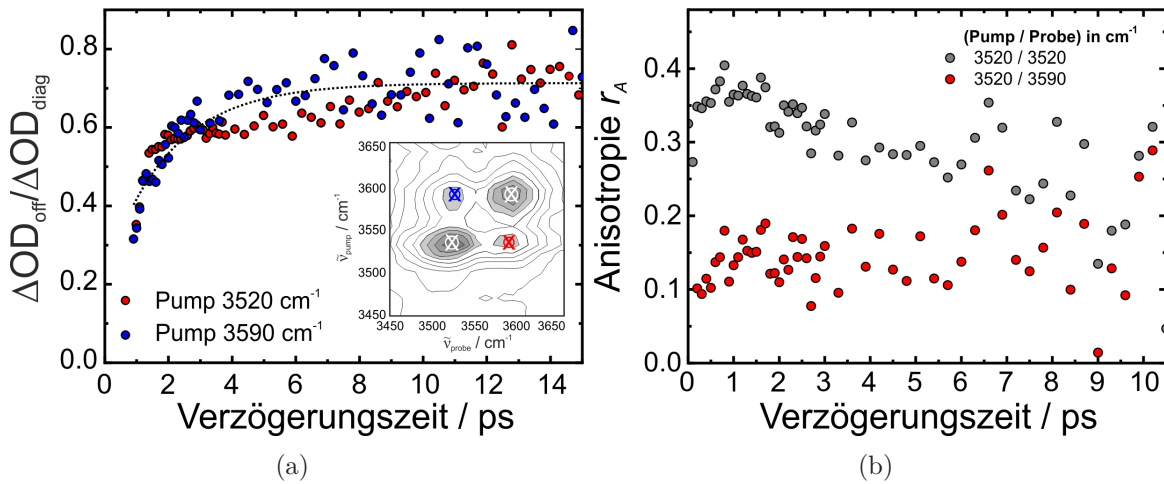


Abbildung 4.6: (a) Verhältnis der Kreuzsignal-Intensitäten als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls. Die gestrichelte schwarze Linie repräsentiert eine monoexponentielle Anpassung an beide Verläufe mit einer Zeitkonstante von $\tau_{\text{Ex}} = 2$ ps. Als Einsatz in die Grafik findet sich unten rechts eine Erläuterung der Berechnung von $\Delta OD_{\text{off}} / \Delta OD_{\text{diag}}$. (b) Anisotropie r_A in Abhängigkeit von der Wartezeit durch Anregung der symmetrischen bzw. asymmetrischen OH-Streckschwingung.

nicht auf. Um den Schwerpunkt auf ein mögliches Hereinwachsen von Kreuzsignalen von X und Y zu legen, ist in Abbildung 4.5b der dazugehörige spektrale Bereich vergrößert dargestellt. Im ersten Spektrum, bei einer Pump-Probe-Verzögerung von 0.45 ps, sind lediglich die beiden Diagonal-Absorptionen X und Y erkennbar. Bereits bei 0.9 ps beginnen jedoch Nicht-Diagonal-Signale aufzutreten. Bei 5 ps ist dann ein vollständig ausgeprägtes Kreuzsignal-Muster zu beobachten. Um das verzögerte Hereinwachsen der Kreuzsignale deutlich sichtbar zu machen, ist in Abbildung 4.6a das Verhältnis der Nicht-Diagonal- zu den Diagonalbanden als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung dargestellt. Hier wird, wie im Einsatz in die Grafik erläutert, die Intensität des Kreuzsignals durch die Intensität des zur gleichen Pumpfrequenz gehörigen Diagonalsignals dividiert. Das Resultat kann durch eine monoexponentielle Funktion mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{\text{Ex}} = 2$ ps angepasst werden. Wie für 15-Krone-5-Monohydrat wird das verzögerte Auftreten von Kreuzsignalen auf einen chemischen Austausch von Bidentaten zurückgeführt.

Bleibt man bei der Signalzuordnung von Bryan und Mitarbeitern [10], die X und Y jeweils der symmetrischen und der asymmetrischen OH-Streckschwingung zuordnen, kann man das verzögerte Erscheinen der Kreuzsignale auch durch einen Populations-transfer von der symmetrischen auf die asymmetrische OH-Streckschwingung (und umgekehrt) erklären. Da die ersten angeregten Zustände der beiden Moden energetisch nur

um etwa 70 cm^{-1} separiert sind, können Moleküle, die sich jeweils in diesen Zuständen befinden, thermisch ineinander überführt werden. Das bedeutet, dass die Schwingungsenergie von der symmetrischen auf die asymmetrische Streckschwingung übertragen werden kann und umgekehrt. Ein verzögertes Hereinwachsen eines negativen Kreuzsignals ist dann, aufgrund von stimulierter Emission aus dem ersten angeregten Zustand des nicht in Resonanz mit dem Pumpimpuls stehenden Übergangs in den Grundzustand, zu erklären. Um die Existenz eines Populationstransfers überprüfen zu können, werden polarisationsaufgelöste Messungen an TOE-Monohydrat durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.1). Anhand des Werts für die Anisotropie r_A kann zwischen den Moden, die den Signalen zugrunde liegen, unterschieden werden. Nach Gleichung 3.3 ist die Anisotropie $r_A = -0.2$, wenn der von $\hat{\mu}_{\text{pump}}$ und $\hat{\mu}_{\text{probe}}$ eingeschlossene Winkel 90° beträgt. Sind beide Vektoren parallel zueinander ausgerichtet, so ist mit einer Anisotropie von $+0.4$ zu rechnen. Die Übergangsdipolmomente der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung von Wasser sind orthogonal zueinander orientiert [104]. Das Ergebnis der Anisotropie-Messungen von TOE-Monohydrat ist in Abbildung 4.6b dargestellt. Als Referenz dient eine Messung der Anisotropie des Diagonalsignals der Bande X (graue Punkte). Da in diesem Fall Pump- und Probeübergangsdipolmoment identisch sind, d.h. parallel zueinander stehen, muss die Anisotropie hier $+0.4$ sein. Liest man die Anisotropie zu frühen Wartezeiten ab, ergibt sich der erwartete Wert von etwa $+0.4$. Abweichungen von dem Idealwert $+0.4$ sind durch Depolarisation des Pump- und des Probestrahls aufgrund von Fehlern in den Polarisationsoptiken zu erklären. Verbleibt der Pumpimpuls in Resonanz mit Bande X, wohingegen der Probestrahls bei Bande Y lokalisiert ist, erhält man das Signal für die Anisotropie, welches durch die roten Kreise in Abbildung 4.6b markiert ist. Zu frühen Verzögerungszeiten ergibt sich r_A zu etwa $+0.15$. Würde es sich bei den beiden Banden ausschließlich um symmetrische und asymmetrische Streckschwingung handeln, würde man hier eine Anisotropie von -0.2 erwarten. Ein r_A von etwa $+0.15$ kann rechnerisch nach Gleichung 3.3 einerseits durch einen Winkel der beteiligten Übergangsdipolmomente von etwa 40° , weit entfernt von den erwarteten 90° , erklärt werden. Andererseits ist anhand des FTIR-Spektrums von TOE-Monohydrat ersichtlich, dass die beiden untersuchten Banden X und Y stark mit der Bande des gebundenen OHs des Monodentats B überlagern. Daher wird die Anisotropie von $+0.15$ vielmehr aus einer gemischten Anregung und Abfrage der Banden von Monodentat und Bidentat resultieren, als aus einem Winkel der Übergangsdipolmomente von 40° . Die polarisationsaufgelösten Messungen geben keinen eindeutigen Aufschluss über den möglichen Populationstransfer der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsmoden von Wasser.

4.4 Diskussion

Um die experimentellen Befunde zu unterstützen, wird für die drei beschriebenen Komplexe jeweils eine Konformationssuche basierend auf klassischer molekularer Mechanik sowie der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Eine klassisch-mechanische Voroptimierung der jeweiligen Struktur der Monohydrate wird mit Hilfe des Kraftfeldes MM+ [105] unter Verwendung des Programms Hyperchem [106] durch zufälliges Verdrehen der vier O-C-C-O-Diederwinkel und Identifizierung der jeweils 1000 Konformere mit niedrigster Energie vorgenommen. Aus dieser Vorauswahl werden die 25 energieärmsten Komplexe ausgewählt und einer quantenchemischen Geometrieoptimierung mit Hilfe des Programm-Pakets ORCA unterzogen [67]. Die „resolution of identity“ Näherung (RI) wird verwendet, um die Rechnungen zu beschleunigen, ohne die Genauigkeit herabzusetzen [107]. Die RI-Näherung setzt eine Verwendung eines nicht-hybrid-Funktional voraus, weshalb das Becke-Perdew Funktional BP86 ausgewählt wird [108, 109]. Der Ahlrichs triple- ζ Basissatz TZVPP [110] mit drei Sätzen an polarisierbaren Funktionen für alle Atome wird zusammen mit dem Hilfsbasissatz für die Coulomb-Näherung TZV-J [111, 112] ausgewählt. Das Lösungsmittel CCl_4 wird als polarisierbares Kontinuum durch das COSMO-Modell simuliert [113]. Dazu werden eine dielektrische Konstante von 2.24 und ein Brechungsindex von 1.466 angenommen. Die Energien werden mittels eines selbstkonsistenten Iterationsverfahrens („self consistent field“, SCF) bestimmt. Zur Geometrieoptimierung werden interne Koordinaten unter Verwendung analytischer Gradienten ausgewählt. Für die optimierte Struktur liefert die zweifache numerische Ableitung des Potentials nach den Koordinaten harmonische Frequenzen und deren Oszillatorstärken. Um vertrauenswürdige Frequenzen zu erhalten, werden enge Konvergenzkriterien für die Optimierung angenommen („TightOpt“, „VeryTightSCF“). Bei der Berechnung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrücken, tritt der „basis set superposition error“ (BSSE) auf: Beschreibt man ein Dimer AB, werden die Basisfunktionen von Monomer A die Energie des Monomers B herabsetzen und umgekehrt. Die von Boys und Bernardi vorgeschlagene Korrektur [114] hilft, diesen Fehlbetrag zu korrigieren, indem die Energie der Monomere, berechnet mit dem Dimer-Basissatz bei der Dimerstruktur, abgeschätzt wird.

Bei Verwendung des Programmpakets ORCA wird die Symmetrienummer s_n des zu berechnenden Moleküls standardmäßig nicht bestimmt, sondern $s_n = 3$ gesetzt. Im Fall von $s_n \neq 3$ muss eine Korrektur der unter anderem durch s_n bestimmten Entropie S vorgenommen werden. Dies ist nötig, um die freie Enthalpie G sorgfältig quantifizieren zu können. S setzt sich aus einem elektronischen, vibronischen, translatorischen und

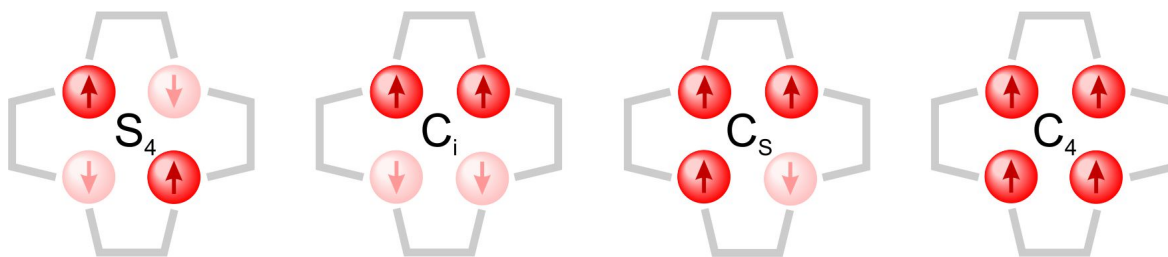


Abbildung 4.7: Auf die Sauerstoffatome reduzierte Punktgruppen von 12-Krone-4. Sauerstoffatome, die aus der Ringebeine des Kronenethers nach oben zeigen, sind in rot dargestellt, solche die nach unten zeigen in rosa.

rotatorischen Anteil zusammen. Der Rotationsanteil der Entropie S_{rot} berechnet sich zu

$$S_{\text{rot}} = R \cdot \left[\ln \left(\frac{q_{\text{rot}}}{s_n} \right) + 1.5 \right]. \quad (4.1)$$

Die Größe R ist die universelle Gaskonstante und q_{rot} ist die Rotationszustandssumme. Weiterhin berechnet sich G mit Hilfe die Entropie S zu

$$G = H - T \cdot S, \quad (4.2)$$

wobei H die Enthalpie und T die Temperatur ist. Für jede in ORCA berechnete Struktur muss s_n nachträglich bestimmt werden. S_{rot} und damit S und G werden entsprechend korrigiert. Alle auf die oben beschriebene Weise berechneten Konformere von 12K4-, 15K5- und TOE-Monohydrat sind in Anhang C dargestellt.

12-Krone-4-Monohydrat

Aus der Literatur sind die vier Hauptpunktgruppen S_4 , C_i , C_s und C_4 des unkomplexierten 12K4 bekannt [115–117]. Reduziert man die Punktgruppen auf die Sauerstoffatome des Ethers, wie es in Abbildung 4.7 dargestellt ist, ergeben sich folgende Kriterien für die Symmetrien: In der S_4 -Symmetrie zeigt jeweils abwechselnd ein Sauerstoffatom aus der Ringebeine nach oben und eines nach unten. S_4 wird durch vier $\text{CH} \cdots \text{O}$ Interaktionen stabilisiert. In C_i -Konformation zeigen zwei benachbarte O-Atome aus der Ringebeine nach oben und zwei nach unten. Hier können nur zwei $\text{CH} \cdots \text{O}$ Interaktionen zur Stabilisierung gebildet werden, was den energetischen Vorzug von S_4 gegenüber C_i erklärt. Drei Sauerstoffatome zeigen bei der C_s -Symmetrie des 12K4 in eine Richtung aus der Ringebeine und das verbleibende in die entgegengesetzte Richtung. Dadurch werden O-O-Repulsionen gelockert, was bei der energetisch ungünstigsten

C_4 -Konfiguration nicht der Fall ist, denn hier zeigen alle vier Sauerstoffatome in eine Richtung [118].

Tabelle 4.2 zeigt die Ergebnisse nach der klassischen und quantenchemischen Geometrieoptimierung von Wasser auf 12-Krone-4. Zur Unterscheidbarkeit sind die Konformere (im Folgenden abgekürzt mit K) durch die reduzierte Punktgruppe des unkomplexierten 12K4 betitelt. Bis auf zwei Konformere, K11 und K12, die nur C_1 -Symmetrie aufweisen, sind alle berechneten Makrozyklen der Monohydrate einer der oben beschriebenen Punktgruppen zuzuordnen. Für alle Konformere sind jeweils die freien Enthalpien ΔG (bezogen auf Konformer 1) in cm^{-1} und die berechneten Frequenzen der OH-Streckschwingungen mit dazugehörigen Oszillatorstärken aufgelistet. Die Oszillatorstärken werden durch das Quadrat der Änderung des Übergangsdipolmoments berechnet. Dieser Wert ist direkt proportional zu der Absorption im IR-Spektrum [119]. Die Konformere sind aufsteigend nach freier Enthalpie geordnet.

Der energetisch günstigste Komplex K1 ist ein Monodentat, dessen freie Hydroxylgruppe des H_2O der Ringmitte des Ethers abgewandt ist. Im Gegensatz zum 18-Krone-6- H_2O -Komplex [11] bildet sich für den kleinen Kronenether ebenso ein Monodentat mit dem freien OH in Ringmitte zeigend (K3). Die errechneten Frequenzen der beiden Monodentate sind bis auf 5 cm^{-1} identisch. Die harmonische Frequenz des freien OH-Oszillators von K1 wird als interne Referenz für die Konversion von harmonischen zu fundamentalen Frequenzen aller berechneten Konformere verwendet [29]. Unter Verwendung eines Faktors von 0.982 stimmt die Frequenz des freien OH-Oszillators quantitativ mit dem experimentell bestimmten Wert von 3690 cm^{-1} überein (siehe Abbildung 4.3a). Beide Monomer-Konformationen sind in Abbildung 4.8a und b dargestellt. Die Länge der Wasserstoffbrücke beträgt 1.837 \AA für K1 und 1.847 \AA für K3.

Der verbleibende energetisch günstige Komplex K2, der in Abbildung 4.8c gezeigt ist, kann weder vollständig einem Monodentat noch einem Bidentat zugeordnet werden. Die Wasserstoffbrücken für K2 betragen 2.100 \AA und 1.943 \AA . Die Länge der H-Brücken spricht für ein Bidentat, da für diese Art der Komplexe die Wasserstoffbrücken schwächer, und damit länger sind als für ein Monodentat [10]. In der Frequenzanalyse wird allerdings die Oszillatorstärke der höherfrequenten Schwingung mit einem geringeren Wert berechnet als die der niederfrequenten (vergleiche Werte für A in Tabelle 4.2). Würde man die beiden Oszillationen der symmetrischen und asymmetrischen Streck-schwingung von Wasser zuordnen, so müsste A_{asym} jedoch größer sein als A_{sym} . Diese Beobachtung des Intensitätsverhältnisses wurde bereits für Wasser in schwach wechselwirkenden Lösungsmitteln gemacht [120]. Für die energetisch ungünstigen Bidentate (K8, K9 und K10) ist diese Beobachtung auch zutreffend. Die Winkel von K2 ergeben sich jeweils zu 140° und 163° . Wasserstoffbrückenbindungen sind bevorzugt linear. Das

Tabelle 4.2: Ergebnisse der quantenchemischen Strukturoptimierung von 12K4-Monohydrat bei DFT/BP86/TZVPP/TZV-J/COSMO, mit BSSE-Korrektur.

Komplex Nr.	Konformation ^a	$\Delta G^b / \text{cm}^{-1}$	ν_1^c / cm^{-1}	A_1^d	ν_2^c / cm^{-1}	A_2^d
1	C_S -Mono-out	0	3361	555	3685	68
2	C_i -Mix	140	3473	306	3581	125
3	C_S -Mono-in	179	3362	567	3690	66
4	C_S -1,3-Bi	541	3498	212	3557	210
5	C_i -Mix	655	3474	305	3585	130
6	C_S -Mono-out	702	3372	566	3586	69
7	C_S -Mix	937	3505	232	3688	112
8	C_S -1,3-Bi	1036	3471	245	3514	363
9	S_4 -1,3-Bi	1085	3453	243	3493	394
10	C_4 -1,3-Bi	1157	3548	156	3596	160
11	C_1 -Mono-in	1340	3389	572	3689	73
12	C_1 -Mono-in	1619	3511	292	3662	60

^a benannt nach der Punktgruppe des unkomplexierten Makrozyklus (d.h. ohne gebundenes H₂O)

^b freie Enthalpie nach Geometrieoptimierung, Referenz Konformer 1: -691.829721991 Eh = -18825.643813 eV

^c harmonische Frequenzen multipliziert mit 0.982

^d Quadrat der Änderung der Übergangsdipolmomente in km/mol

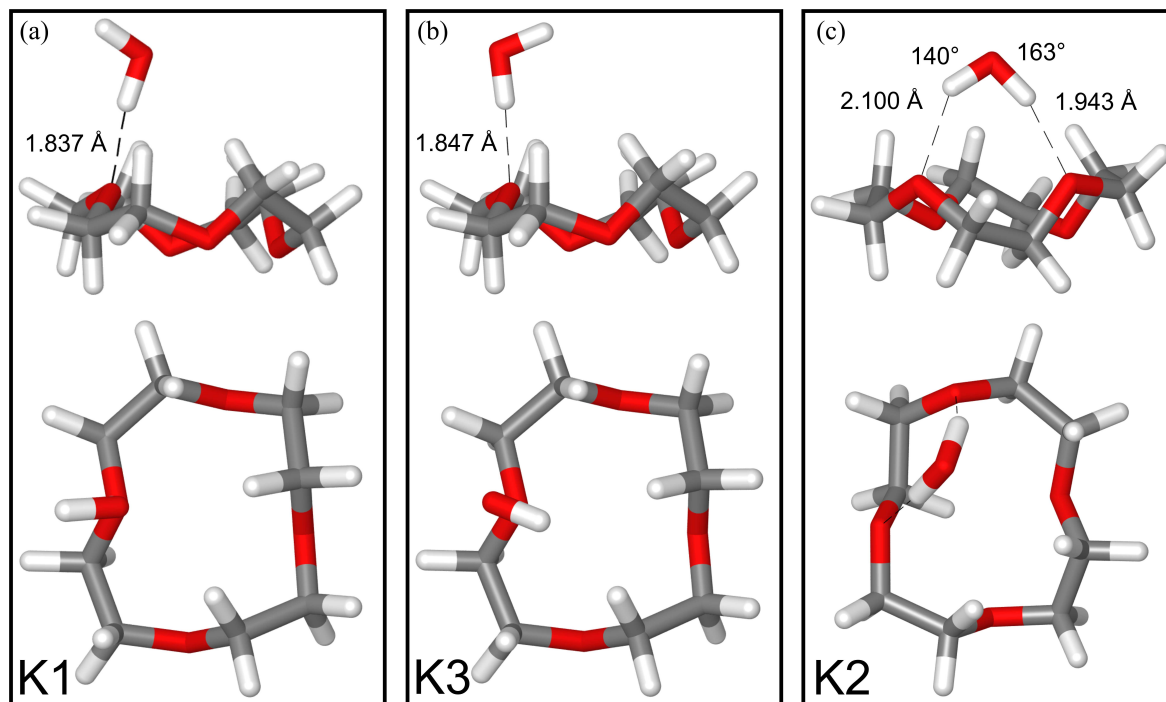


Abbildung 4.8: DFT-optimierte Strukturen der drei energetisch günstigsten 12-Krone-4- H_2O Konformere. (a) C_s -Mono-out, (b) C_s -Mono-in und (c) C_i -Mix. Es sind die jeweiligen Längen der Wasserstoffbrücken angegeben und für (c) die Winkel der Wasserstoffbrücken $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

bedeutet, dass im Allgemeinen der Winkel, der durch die drei beteiligten Atome $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ eingeschlossen ist, etwa 180° beträgt [121]. Die Winkel der Wasserstoffbrücken von K2 weichen stark von diesem Idealwert ab.

Die Bildung eines Bidentats, bei dem Wasser über zwei benachbarte Sauerstoffatome verbrückt, wird in der Literatur aufgrund von ungünstigen Dipol-Dipol-Interaktionen als unwahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen beschrieben [99]. Studien an Wasser und 1,4-Dioxan-Komplexen zeigen in FTIR-Spektren nur die Absorption für das gebundene und freie OH, wie es auch für 12K4-Monohydrat in dieser Arbeit beobachtet wird. Für 1,4-Dioxan-Monohydrat geht man davon aus, dass nur Monodentate ausgebildet werden und Bidentate in diesen Komplexen sterisch ungünstig sind [99]. Auch im 18-Krone-6-Wasser Komplex wurden bisher nur Bidentate beobachtet, bei denen Wasser über zwei Sauerstoffatome verbrückt, die nicht direkt benachbart sind [11, 98]. Mit einem energetischen Abstand von über 350 cm^{-1} zu K3 zeigt die Konformationsanalyse ein Bidentat K4. Die Oszillatorstärken aus Tabelle 4.2 sind für die beiden auftretenden Schwingungen fast identisch, was wie oben erwähnt nicht erwartet wird, wenn es sich um die symmetrische und die asymmetrische OH-Streckschwingung von Wasser handelt. Die Winkel der Wasserstoffbrücken sind mit 160° und 168° größer

als die von K2 und damit näher am Idealwert von 180° . Die bereits erwähnten energetisch ungünstigen Bidentate K8, K9 und K10 weisen alle Winkel um 180° auf und zeigen auch die für ein Bidentat erwarteten Oszillatorstärken für die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung ($A_{\text{asym}} > A_{\text{sym}}$).

Obgleich eine Geometrieoptimierung Bidentat-ähnliche Komplexe als energetisch zugänglich findet, ist dennoch davon auszugehen, dass das dominante Bindungsmotiv von Wasser auf 12-Krone-4 ein Monodentat ist. Die breite, unstrukturierte Absorption im FTIR-Spektrum lässt kein weiteres Bindungsmotiv vermuten. Die 2D-IR-Spektren bestätigen diese Vermutung, da zum einen auch dort nur zwei ausgeprägte Absorptionen auf der Diagonalen zu erkennen sind, und zum anderen zu späten Verzögerungszeiten keine Kreuzsignale außer den bereits Erläuterten für das Monodentat auftreten. Diagonal- oder Kreuzsignale, die ein Bidentat vermuten lassen würden, sind im 2D-IR-Spektrum nicht zu erkennen.

15-Krone-5-Monohydrat

Ein verzögert auftretendes Kreuzsignalmuster, wie es in den 2D-IR-Spektren von 15K5-Monohydrat beobachtet wird, kann als chemischer Austausch zwischen verschiedenen spektroskopisch unterscheidbaren Konformeren interpretiert werden [11]. Um diese These unterstützen zu können, muss zunächst geklärt werden, ob thermisch zugängliche Konformere von 15K5-Monohydrat existieren, die sich durch die Frequenzen ihrer jeweiligen OH-Streckschwingungen voneinander unterscheiden. Dazu wird eine Konformationsuche, analog zu der für 12K4-Monohydrat, durchgeführt. Die quantenchemischen Geometrieoptimierungen werden auf dem Level DFT/BP86/ TZVPP/TZV-J gerechnet. Als Lösungsmittel wird CCl_4 durch COSMO simuliert, alle Energien sind der BSSE-Korrektur unterzogen und die harmonischen Frequenzen sind mit einem Faktor von 0.982 skaliert.

Tabelle 4.3 zeigt die nach aufsteigender freier Enthalpie geordneten Ergebnisse. Aufgelistet sind die nach Geometrieoptimierung favorisierten Konformere. Für 15K5-Monohydrat können durch Symmetrien der Kronenether keine Konformere eindeutig betitelt werden, wie es für 12K4 der Fall ist. Aufgrund der ungeraden Anzahl der C-Atome weist der Ether lediglich geringe Symmetrie auf. Die Punktgruppe der Makrozyklen für alle gefundenen Konformere ist C_1 . Die Beobachtung deckt sich mit Befunden aus der Literatur, bei denen in Konformationsanalysen an 15K5 in der Gasphase ebenfalls nahezu alle gefundenen Konformere C_1 -Symmetrie aufweisen [122]. Um die Konformere unterscheiden zu können, werden O-C-C-O Diederwinkel vermessen. Ein Diederwinkel kann alle Werte zwischen 0° und 180° annehmen. Im Folgenden soll ein Winkel von etwa

Tabelle 4.3: Ergebnisse der quantenchemischen Strukturoptimierung von 15K5-Monohydrat bei DFT/BP86/TZVPP/TZV-J/COSMO, mit BSSE-Korrektur.

Komplex Nr.	Konformation ^d	$\Delta G^a / \text{cm}^{-1}$	ν_1^b / cm^{-1}	A_1^c	ν_2^b / cm^{-1}	A_2^c
1	Bidentat + - + - +	0	3493	173	3546	442
2	Bidentat + - + - -	16	3460	210	3501	556
3	Bidentat + - + - a	19	3457	184	3514	415
4	Monodentat - + - - -	53	3395	482	3685	58
5	Bidentat - + + + -	446	3476	165	3532	444
6	Bidentat + - + + +	448	3500	216	3579	266
7	Bidentat - - + + -	497	3471	192	3522	429
8	Monodentat + + - - +	508	3399	468	3650	56
9	Bidentat + + + + -	560	3476	290	3535	314
10	Bidentat + - - - +	787	3499	166	3557	397
11	Bidentat - - + - -	1035	3455	245	3494	523

^a freie Enthalpie nach Geometrieoptimierung, Referenz Konformer 1: -845.670915380 Eh = -23011.87551 eV^b harmonische Frequenzen multipliziert mit 0.982^c Quadrat der Änderung der Übergangsdipolmomente in km/mol^d O-C-C-O Diederwinkel: + : +60° = gauche⁺- : -60° = gauche⁻

a : 180° = anti

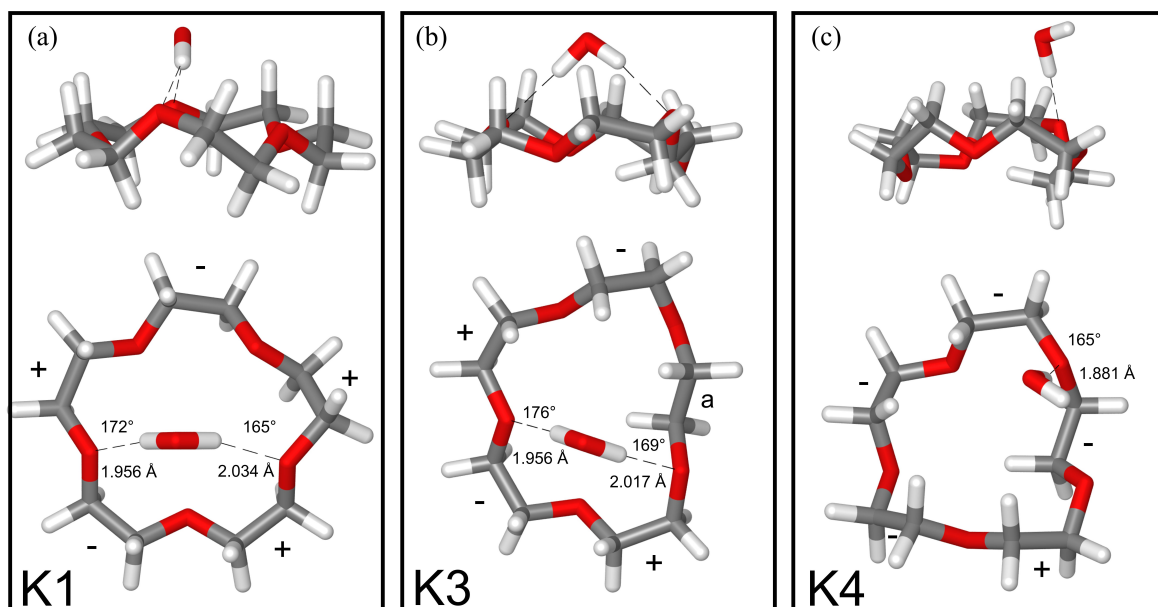


Abbildung 4.9: DFT-optimierte Strukturen drei energetisch günstiger 15-Krone-5-H₂O Konformere. Zahlen unten links beziehen sich auf die Konformer-Nummer aus Tabelle 4.3. (a) und (b) Bidentate. (c) Monodentat. Die jeweilige Länge der Wasserstoffbrücken und O-H...O-Winkel sind eingetragen. Die O-C-C-O-Diederwinkel sind mit + für gauche⁺, mit - für gauche⁻ und mit a für anti markiert.

+60° als gauche⁺ (g⁺, +), -60° als gauche⁻ (g⁻, -) und 180° als anti (a) bezeichnet werden. Die in Tabelle 4.3 aufgeführten Diederwinkel beginnen bei O(1)-C-C-O(2). Das erste Sauerstoffatom O(1) bei Monodentaten ist das mit Wasser Verbrückte. Für Bidentate ergibt sich immer eine 1,3-Verbrückung.

Als energetisch günstigste Komplexe erweisen sich nach Geometrieoptimierung drei Bidentate. Jedes der Bidentate weist seine individuellen symmetrischen und asymmetrischen OH-Streckschwingungsfrequenzen auf. Die symmetrische Mode ist in allen Fällen um einen Faktor 2 bis 3 schwächer als das asymmetrische Pendant, was der Beobachtung von Graener und Mitarbeitern entspricht [120]. Abbildungen 4.9a und b zeigen die Bidentate K1 und K3 (Nummerierung anhand Tabelle 4.3). K1 ist die energetisch favorisierte Konformation. Die zwei Wasserstoffbrücken haben je eine Länge von 1.956 Å und 2.034 Å und ihre O...H-O Winkel betragen 172° bzw. 165°. Die Konformation des Kronenethers, der in K1 vorliegt, ist die in Röntgenstrukturanalysen und Rechnungen am häufigsten gefundene Struktur [122, 123]. Größere zyklische Ether mit einer geraden Anzahl an Sauerstoffatomen, wie 18-Krone-6, nehmen bei Bindung eines Kations oder eines Wassermoleküls als energetisch günstige Konformation *D*_{3d}-Symmetrie an [11, 97, 124]. Hier sind die Diederwinkel bezüglich O-C-C-O alternierend g⁺ und g⁻. Für den Kronenether 15K5 kommt K1 einer *D*_{3d}-Symmetrie, die

für eine ungerade Anzahl an Sauerstoffatomen ausgeschlossen werden kann, am nächsten. In Abbildung 4.9a sind die Torsionswinkel O-C-C-O durch + für g^+ und - für g^- gekennzeichnet.

K3 (Abbildung 4.9b) stellt ein weiteres energetisch bevorzugtes Bidentat-Bindungsmotiv dar. Die symmetrische und asymmetrische OH-Streckschwingung sind hier um etwa 35 cm^{-1} gegenüber denen von K1 rotverschoben, was auf kürzere und damit stärkere Wasserstoffbrücken hinweist. In der Tat ist eine der beiden H-Brücken 2.017 Å lang, im Vergleich zu einer entsprechenden Länge von 2.034 Å in Konformer 1. Auch die O-H \cdots O-Winkel mit 176° und 169° weichen nur leicht von dem Idealwert von 180° ab. K3 hat wie K1 ebenfalls alternierende g^+ und g^- Diederwinkel. Hier wird das Aufeinanderfolgen zwei gleichartiger Torsionswinkel durch die Ausbildung eines anti-Diederwinkels (180° , a) umgangen.

Tabelle 4.3 zeigt, dass noch weitere Bidentat-Komplexe existieren, die thermisch zugänglich sind. Im Weiteren passen alle zugehörigen errechneten Frequenzen zu dem linearen FTIR-Spektrum. Als ein Ergebnis der Konformationssuche ist festzuhalten, dass mehrere unterscheidbare Bidentat-Konformere von 15K5-Monohydrat existieren, die thermisch ineinander überführt werden können.

Mit einem Unterschied in der freien Enthalpie von nur 53 cm^{-1} zu dem Bidentat K1 findet sich in der Analyse ein Monodentat. Es ist in Abbildung 4.9c gezeigt. Wie erwartet zeigt sich hier die kürzeste und damit stärkste Wasserstoffbrücke mit einer Länge von 1.881 Å . Die Kronenether-Konformation kann keiner in der Literatur beschriebenen Struktur eindeutig zugeordnet werden. Bei Versuchen, ein Monodentat zu kreieren, bei dem der Ether die Struktur von K1 annimmt und das Wassermolekül nach außen zeigt [11], entstehen Komplexe die intrinsisch instabil sind und nach Geometrieoptimierung immer zu Bidentat K1 führen.

Die theoretische Analyse spiegelt die experimentellen Befunde für 15-Krone-5-Monohydrat sehr gut wider. Anhand der Spektren wird die Existenz von Bidentaten angenommen, was durch die Rechnungen bestätigt wird. Thermisch zugänglich finden sich sowohl Mono- als auch Bidentate.

TOE-Monohydrat

Für den Komplex von Wasser auf TOE wird, wie für 15K5-Monohydrat, ein charakteristisches Kreuzsignal-Muster in den 2D-IR-Spektren gefunden. Eine nach der bereits beschriebenen Methode durchgeführte Konformationssuche bestätigt, dass thermisch zugängliche Mono- sowie Bidentat-Konformationen existieren. Zusätzlich können mögliche interkonvertierende Bidentate identifiziert werden. Tabelle 4.4 zeigt die in der

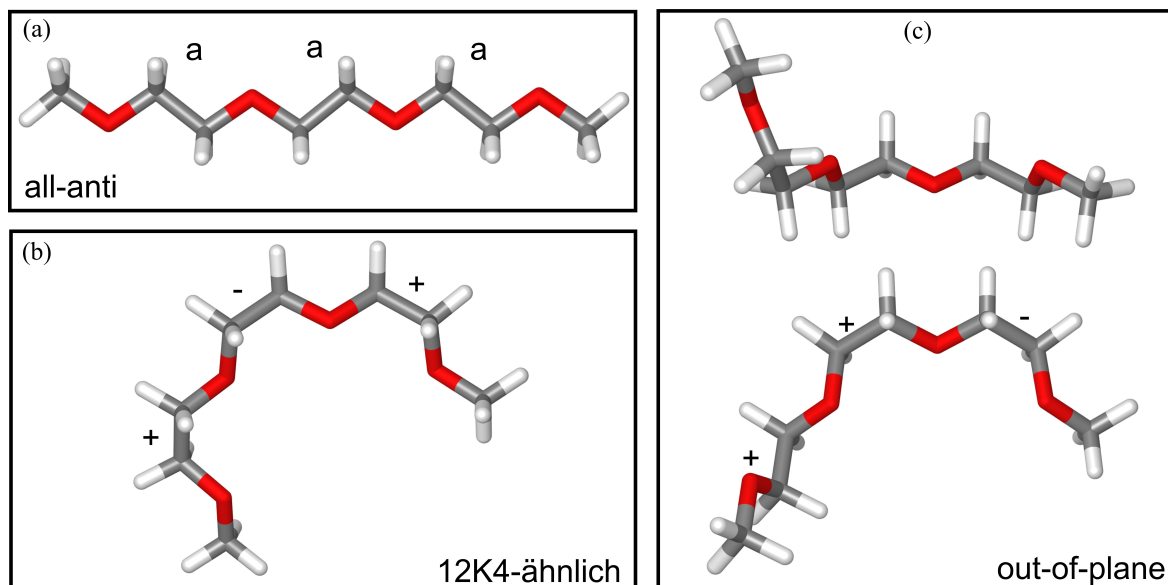


Abbildung 4.10: DFT-optimierte Strukturen von TOE in CCl_4 (ohne H_2O). Konformationen: (a) all-anti, (b) 12K4 ähnlich und (c) „out-of-plane“. Am energetisch günstigsten ist die out-of-plane Konformation.

Analyse gefundenen Strukturen, geordnet nach zunehmender freier Enthalpie. In der Tabelle sind zusammen mit der Konformation auch die O-C-C-O Diederwinkel eingetragen.

Die azyklische Form von TOE ermöglicht eine größere Freiheit in der Struktur des Ethers im Vergleich zu einer zyklischen Struktur. Sind die ringförmigen Strukturen wie 12K4 und 15K5 weitestgehend in einer Ebene limitiert, kann ein offenes Polyethersystem lineare Strukturen bilden, deren endständige Methylgruppen in unterschiedlichen Ebenen liegen. Drei verschiedene DFT-optimierte TOE-Strukturen in CCl_4 , ohne Verbrückung mit H_2O , sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Die einfachste Art eines linearen TOE-Moleküls ist die all-anti Struktur. Ebenfalls in einer Ebene liegt die dem 12K4 ähnliche Struktur in Abbildung 4.10b. Beide Konformere liegen jeweils 486 cm^{-1} und 410 cm^{-1} über der energetisch favorisierten out-of-plane Struktur, welche in Abbildung 4.10c gezeigt ist. Diese Beobachtung deckt sich mit dem attraktiven gauche-Effekt [125, 126]. Er wird in X-C-C-X Sequenzen gefunden, wobei X für stark elektrophile Atome wie F, Cl oder O steht. In Lösung kommt es zu einer intramolekularen Stabilisierung des Moleküls durch Variation der O-C-C-O Diederwinkel von anti zu gauche⁺ oder gauche⁻. Die all-anti Struktur ist demnach nicht mehr die energetisch günstigste [127–130]. In der Konformationssuche sind die sieben favorisierten Konformere Monodentate, bei denen der Ether über mindestens einen gauche-Diederwinkel bezüglich der O-C-C-O Bindungen verfügt und die Methylgruppen nicht in der glei-

Tabelle 4.4: Ergebnisse der quantenchemischen Strukturoptimierung von TOE-Monohydrat bei DFT/BP86/TZVPP/TZV-J/COSMO, mit BSSE-Korrektur.

Komplex Nr.	Konformation ^d	$\Delta G^a / \text{cm}^{-1}$	ν_1^b / cm^{-1}	A_1^c	ν_2^b / cm^{-1}	A_2^c
1	1-Mono, ++-	0	3437	439	3685	72
2	2-Mono, ++a	79	3417	439	3685	53
3	1-Mono, +++	170	3452	395	3688	70
4	2-Mono, +--	253	3444	403	3691	59
5	2-Mono, -a-	301	3443	418	3683	54
6	2-Mono, ---	366	3445	415	3653	68
7	2-Mono, a-a	395	3437	391	3684	53
8	Bi, ++a	436	3504	136	3559	362
9	Bi, ---	478	3506	113	3561	384
10	2-Mono, -a-	494	3482	382	3692	78
11	2-Mono, ++a	562	3444	431	3662	59
12	Bi, --a	578	3505	123	3564	367
13	Bi, +-a	602	3473	223	3533	579
14	Bi, +-+	691	3492	178	3552	506
15	1-Mono, -a+	743	3443	408	3663	65
16	2-Mono, ++-	769	3437	422	3636	57
17	Bi, +--	790	3417	204	3529	610
18	Bi, -++	1880	3464	197	3518	606

^a freie Enthalpie nach Geometrieoptimierung, Referenz Konformer 1: -693.0223233 Eh = -18858.09615 eV^b harmonische Frequenzen multipliziert mit 0.982^c Quadrat der Änderung der Übergangsdipolmomente in km/mol^d O-C-C-O Diederwinkel: + : +60° = gauche⁺- : -60° = gauche⁻

a : 180° = anti

chen Ebene liegen. Bidentate können nicht als all-anti Konformer vorliegen, sie müssen gauche-Diederwinkel aufweisen [129, 131]. Alle benachbarten Sauerstoffatome liegen im all-anti-Konformer auf gegenüberliegenden Seiten der Kettenstruktur. Daher ist sterisch die Verbrückung eines Wassermoleküls weder zu nächst noch zu übernächst benachbarten Sauerstoffatomen möglich. Die gefundenen Bidentate besitzen mindestens zwei gauche-Winkel. In der Bidentat-Form sind für die Ether die Konformationen bevorzugt, bei denen die Methylgruppen in unterschiedlichen Ebenen liegen (K8, K9, K12, K13). K14 hat die 12K4-ähnliche Konformation, mit abwechselnden gauche⁺ und gauche⁻ O-C-C-O Diederwinkeln.

Betrachtet man alle Torsionswinkel der einzelnen Bidentate, also auch die bezüglich der C-O-C-C und C-C-O-C Bindungen, fällt auf, dass sich manche Bidentate lediglich in einem Winkel voneinander unterscheiden. Speziell K13 und K14 variieren nur in dem O(3)-C-C-O(4)-Torsionswinkel¹⁸ und können als Beispiel für eine mögliche Konversion zweier Bidentate, als Erklärung für den in den 2D-IR-Spektren beobachteten chemischen Austausch, herangezogen werden. Isomerisierungsreaktionen wurden bereits im Hinblick auf ihre jeweils zugrunde liegende Zeitskala untersucht. Ein zyklisches 18K6-Monohydrat zeigt eine experimentell ermittelte Zeitkonstante für den Austausch von 1.5 ps und eine ab initio Zeitkonstante von 5.5 ps [11]. Azyklische Strukturen wie beispielsweise Butan können eine Isomerisierungsreaktion von anti nach gauche von einfachen Kohlenstoffbindungen vollführen. Die dabei berechnete Zeitkonstante liegt bei 40 ps [19].

Um eine mögliche Interkonversion der beiden Konformere K13 und K14 zu verifizieren und insbesondere die Zeitskala, auf der diese abläuft, zu bestimmen, dient die Theorie des Übergangszustandes („transition state theory“, TST) [54, 132, 133]. Dazu wird ein relaxierter Oberflächenscan auf dem gleichen DFT Level durchgeführt wie die bereits vorgestellten Berechnungen. Der O(3)-C-C-O(4) Torsionswinkel wird dabei von 75° (gauche⁺, K14) bis 182° (anti, K13) in 15 Schritten rotiert und zu jedem festen Winkel wird die Struktur geometrioptimiert. Der Oberflächenscan liefert neben einem eindimensionalen Schnitt durch die Potentialhyperfläche entlang des Pfades der geringsten Energie, welcher in Abbildung 4.11a gezeigt ist, die Geometrie des Übergangszustands der Isomerisierungsreaktion. Dieser Übergangszustand wird beim Maximum der elektrischen Energie identifiziert und liegt 653 cm⁻¹ über K14 und 651 cm⁻¹ oberhalb von K13. Der O(3)-C-C-O(4) Torsionswinkel beträgt 124°. Für den Übergangszustand wird eine Normalmoden-Analyse durchgeführt und eine imaginäre Mode ermittelt. Dieser Befund verifiziert den Zustand als Sattelpunkt der multidimensionalen Potentialhyper-

¹⁸K13: a+a a-a aaa, K14: a+a a-a a+a,
für alle Diederwinkel in TOE (C-O-C-C) (O-C-C-O) (C-C-O-C).

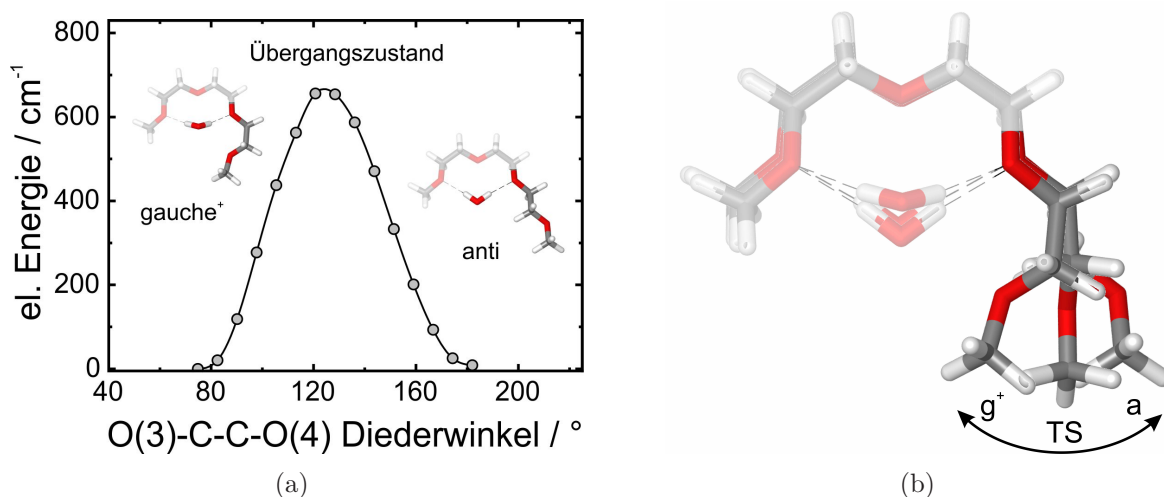


Abbildung 4.11: (a) Schnitt durch die Hyperpotentialfläche entlang der O(3)-C-C-O(4) Torsionskoordinate. Der Übergangszustand besitzt einen Diederwinkel von 124°. (b) Überlagerte DFT optimierte Strukturen von K14, Übergangszustand (TS) und K13. Durch die Änderung des O(3)-C-C-O(4) Diederwinkels ändert sich auch leicht die Lage des Wassers, die H-Brücken modifizieren sich und die Schwingungsfrequenzen von K13 und K14 variieren.

fläche. In Abbildung 4.11b ist die Isomerisierungsreaktion von K13 in K14 anhand der beiden optimierten Strukturen sowie der Struktur des Übergangszustands dargestellt. Um eine ab initio Ratenkonstante k bestimmen zu können, werden die molaren freien Enthalpien G der beiden Komplexe K13 und K14 sowie die freie Enthalpie G^\ddagger des Übergangszustands benötigt. Die Ratenkonstante berechnet sich dann zu [54, 133]:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right). \quad (4.3)$$

Hier ist $\Delta G^\ddagger = G^\ddagger - G$. Alle Werte für die freien Enthalpien sind aus quantenchemischen Rechnungen zugänglich¹⁹. Die freie Enthalpie aus ORCA berücksichtigt bereits, dass bei einem Übergangszustand ein Schwingungsfreiheitsgrad in einen Translationsfreiheitsgrad übergeht. Des Weiteren ist die effektive Ratenkonstante für die Isomerisierungsreaktion die Summe aus den Ratenkonstanten für Hin- und Rückreaktion: $k_{\text{Ex}} = k_{\text{hin}} + k_{\text{rück}}$. Tabelle 4.5 zeigt k_{Ex} und die dazugehörigen Zeitkonstanten τ_{Ex} der Isomerisierungsreaktion von K13 zu K14. Die aufgelisteten Werte sind durch Anwen-

¹⁹Bei der Berechnung von thermodynamischen Größen werden in ORCA folgenden Annahmen gemacht: (1) Die Temperatur beträgt 298.15 K, der Druck 1.01325 bar. (2) Der elektronische Zustand ist nicht entartet. (3) Es gibt keine thermisch zugänglichen elektronisch angeregten Zustände. (4) Gehinderte Rotationen werden nicht als solche behandelt, sondern als Vibrationen. (5) Alle verwendeten Gleichungen gelten für ideale Gase. (6) Alle Schwingungen sind harmonisch.

Tabelle 4.5: Berechnung der Zeitkonstanten für den chemischen Austausch aus den Differenzen der molaren freien Enthalpien nach Gleichung 4.3 für verschiedene BSSE-Korrekturen.

	$\Delta G_{\text{hin}} /$ cm^{-1}	$\Delta G_{\text{rück}} /$ cm^{-1}	$k_{\text{hin}} /$ 10^{10} s^{-1}	$k_{\text{rück}} /$ 10^{10} s^{-1}	$k_{\text{Ex}}^{\text{a}} /$ 10^{10} s^{-1}	$\tau_{\text{Ex}}^{\text{b}} /$ ps
BSSE	1036	1145	4.2	2.5	6.7	14.9
kein BSSE	928	1195	7.0	1.8	8.8	11.3

^a $k_{\text{Ex}} = k_{\text{hin}} + k_{\text{rück}}$ ^b $\tau_{\text{Ex}} = 1/k_{\text{Ex}}$

dung mit und ohne BSSE-Korrektur zustande gekommen. Werden alle an der Reaktion beteiligten Spezies, K13, K14 sowie der Übergangszustand, BSSE korrigiert, ergibt sich $\tau_{\text{Ex}} = 14.9$ ps. Wird keine BSSE Korrektur durchgeführt beträgt $\tau_{\text{Ex}} = 11.3$ ps. Die in Abbildung 4.6a aus dem Verhältnis der Intensität der Kreuzsignale bestimmte Zeitkonstante beträgt etwa 2 ps. Die ab initio Ratenkonstante dient einer groben Abschätzung der Zeitskala, auf der die genannte Reaktion abläuft. Jedoch kann durch die hier durchgeführten Berechnungen bestätigt werden, dass die Isomerisierungsreaktion von K13 in K14, welche nur eine Möglichkeit für den chemischen Austausch darstellt, auf der Pikosekundenzeitskala abläuft.

4.5 Fazit

In diesem Kapitel wurden verschiedene supramolekulare Komplexe, bestehend aus Polyethern und Wasser, hinsichtlich ihrer internen Dynamik untersucht. Die Wasserstoffbrücken, die sich zwischen den Ether-Molekülen und dem Wasser ausbilden, wurden als Sonde genutzt, um unterschiedliche Bindungsmotive und Konformere zu identifizieren. Bei den untersuchten Polyethern handelt es sich um die beiden zyklischen Strukturen 12K4 und 15K4 und das azyklische Pendant zu 12K4, dem TOE.

Bereits statische FTIR-Messungen legen die Vermutung nahe, dass es sich bei den Bindungsmotiven von Wasser auf 12K4 ausschließlich um einfach verbrückte Monodentate handelt. Im Hydroxyl-Streckschwingungsbereich werden nur zwei Signale beobachtet, die der freien und der gebundenen OH-Streckschwingung zugeordnet werden. Der Makrozyklus ist aufgrund seiner Größe nicht in der Lage, Bidentate zu bilden. Die Hypothese wird durch die zeitaufgelösten 2D-IR-Lochbrenn-Experimente bestätigt. Die genannten Banden zeigen ein instantan auftretendes Kreuzsignalmuster, welches die

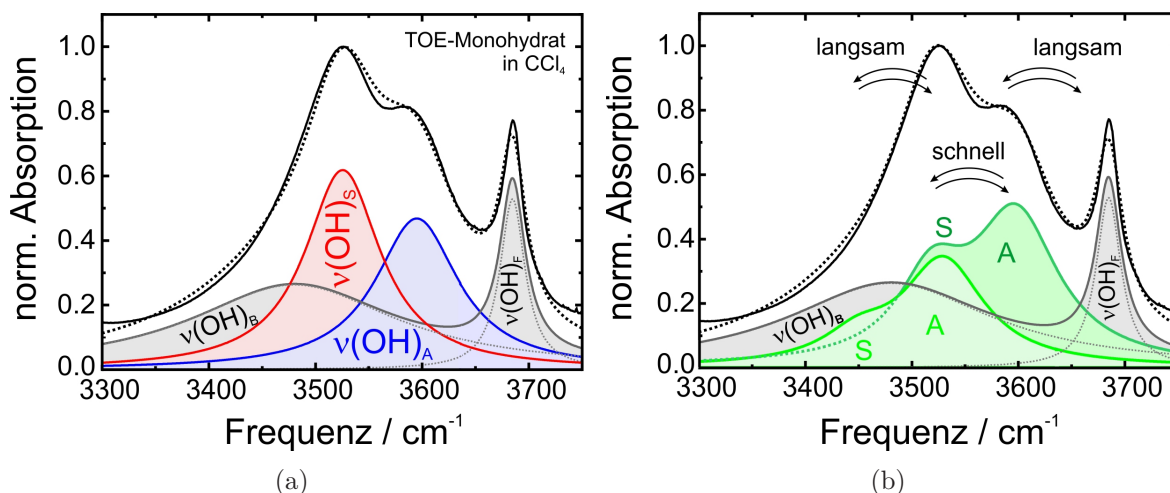


Abbildung 4.12: Normierte Absorptionsspektren von TOE-Monohydrat in CCl_4 . Angepasst (gestrichelte Linie) durch eine Summe aus (a) vier und aus (b) sechs Lorentz-Profilen. Beide Anpassungen spiegeln das tatsächliche Spektrum (schwarze, durchgezogene Linie) gleichermaßen gut wider.

Kopplung der beiden Schwingungen bestätigt. Die energetisch favorisierten, in quantenchemischen Rechnungen gefundenen Konformere sind Monodentate, was zu den experimentellen Befunden passt. Andere gefundene, energetisch günstige Konformere erscheinen sowohl aufgrund von den experimentellen Erkenntnissen dieser Arbeit als auch aufgrund von bereits in der Literatur veröffentlichten Daten [11, 98, 99] unwahrscheinlich.

Erweitert man die zyklische Struktur von 12K4 um eine Oxyethyleneinheit, handelt es sich um 15K5. Aufgrund seiner Größe sind im Komplex mit Wasser Bidentate möglich, was bereits durch im Vergleich zum 12K4-Monohydrat neu auftretende Signalbeiträge im FTIR-Spektrum sichtbar wird. Solche Signale werden ebenfalls beobachtet, wenn statt des zyklischen 12K4 sein azyklisches Pendant TOE verwendet wird. Im 2D-IR-Spektrum beider Substanzen wird ein Kreuzsignalmuster für die Signalbeiträge beobachtet, die im Spektrum von 15K5- und TOE-Monohydrat neu erscheinen. In ihrer Dynamik unterscheiden sich diese Kreuzsignale jedoch grundsätzlich dadurch von denen, die dem freien und dem gebundenen OH zugeordnet werden, dass sie zeitverzögert in die Spektren hereinwachsen. Dieses Hereinwachsen lässt die Interpretation einer Kopplung der beteiligten Schwingungen fragwürdig erscheinen.

In Abbildung 4.12 ist nochmals das Absorptionsspektrum von TOE-Monohydrat gezeigt. Das Spektrum in Abbildung 4.12a ist in vier Lorentz-Profilen zerlegt, deren Summe die gestrichelte Linie zeigt. Diese Anpassung korrespondiert zu der, die bisher im

Allgemeinen in der Literatur angenommen wurde [10]. Die vier Banden entsprechen daher der freien und gebundenen OH-Streckschwingung (jeweils grau) und der symmetrischen (rot) und asymmetrischen (blau) OH-Streckschwingung. Eine solche Zuordnung würde die in dieser Arbeit beobachteten hereinwachsenden Kreuzsignale in den 2D-IR-Spektren durch einen Populationstransfer von der symmetrischen auf die asymmetrische erklären. Ein Populationstransfer kann durch Anisotropiemessungen weder vollständig bestätigt noch widerlegt werden.

Gleichermaßen gut lässt sich das Absorptionsspektrum jedoch durch sechs Lorentz-Profile anpassen, was exemplarisch die entstehenden Kreuzsignale mit Hilfe des chemischen Austauschs zweier Bidentate erklärt. Die Absorptionsfrequenzen und Intensitäten der freien und gebundenen OH-Streckschwingung in Abbildung 4.12b sind jeweils identisch mit denen aus Abbildung 4.12a. Die vier verbleibenden Banden repräsentieren jeweils ein Paar aus symmetrischer und asymmetrischer OH-Streckschwingung für zwei Konformere (grün). DFT basierte Konformationsanalysen bestätigen das Vorhandensein solch verschiedener Konformere. Die Zeiten, mit denen Isomerisierungsreaktionen ablaufen, können mit Hilfe der Theorie des Übergangszustands auf den Pikosekundenbereich abgeschätzt werden und liegen damit in derselben Größenordnung, wie die experimentellen Beobachtungen.

Beide vorgestellten Interpretationen für den Ursprung der verzögerten Kreuzsignale, Populationstransfer und chemischer Austausch, sind selbstkonsistent. Jedoch reichen die vorgestellten Daten nicht aus, um sich ausschließlich auf eines der beiden Szenarios festzulegen. Zum jetzigen Zeitpunkt scheint es am wahrscheinlichsten, dass sowohl Populationstransfer als auch chemischer Austausch für die Kreuzsignale verantwortlich sind.

5 Gekoppelte Oszillatoren

Wie im letzten Kapitel verdeutlicht, erfordert die Interpretation spektroskopischer Ergebnisse die Anwendung moderner theoretischer Methoden, wie beispielsweise die DFT. Ab initio Berechnungen liefern im Allgemeinen harmonische Schwingungsfrequenzen, die durch einen Skalierungsfaktor in fundamentale Frequenzen überführt werden müssen [29]. Anharmonizitäten oder Kopplungen werden dabei nicht berücksichtigt. Im folgenden Kapitel werden experimentell erhaltene 2D-IR-Spektren mit simulierten Spektren, die Anharmonizitäten berücksichtigen, verglichen. Zunächst wird das Spektrum eines einfachen Modellsystems mit einem intuitiven Kopplungsmechanismus konstruiert. Hierzu wird Anilin verwendet, bei dem zwei Wasserstoffatome kovalent an ein gemeinsames Stickstoffatom gebunden sind. Wie in Abbildung 5.1a dargestellt, ergeben sich für Anilin die symmetrische und die asymmetrische NH-Streckschwingung. Die Kopplung eines Systems berechnet sich additiv aus den durch Bindungen (kinetisch) und den durch Raum (elektrostatisch) induzierten Anteilen [70, 74, 75]. Bei den zwei Moden von Anilin treten beide Formen der Kopplung auf, weshalb dieses System stark gekoppelt ist. Daran anknüpfend werden die freie und die gebundene OH-Streckschwingung von 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) analysiert. Die Kopplung in DHN ist komplexer als bei Anilin, da sie durch eine Wasserstoffbrücke zwischen einer Hydroxylgruppe und einem weiteren Sauerstoffatom zustande kommt. Diese schwächere Kopplung wird ausschließlich durch elektrostatische Wechselwirkungen hervorgerufen. Die beteiligten Atome sind nicht kovalent miteinander verbunden und die kinetische Kopplung spielt somit keine Rolle.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Anilin und DHN vorgestellt, bevor sie mit den simulierten Spektren verglichen werden. Es wird FTIR-, 1D- und 2D-IR-Spektroskopie im NH- bzw. OH-Streckschwingungsbereich durchgeführt. Die 2D-IR-Spektroskopie wird als Photon-Echo-Experiment in Pump-Probe-Geometrie realisiert. Als Ausgangspunkt für die Simulationen ist lediglich eine quantenchemisch optimierte Struktur des jeweiligen Moleküls notwendig. Die optimierte Struktur von Anilin und DHN wird als ein Minimum ihrer jeweiligen Potentialoberfläche verifiziert, indem sichergestellt wird, dass bei einer Frequenzanalyse alle berechneten Frequenzen real sind. Die Simulationen der 2D-IR-Spektren erfolgen durch die von Mukamel entwickelte nichtlineare Antworttheorie [31].

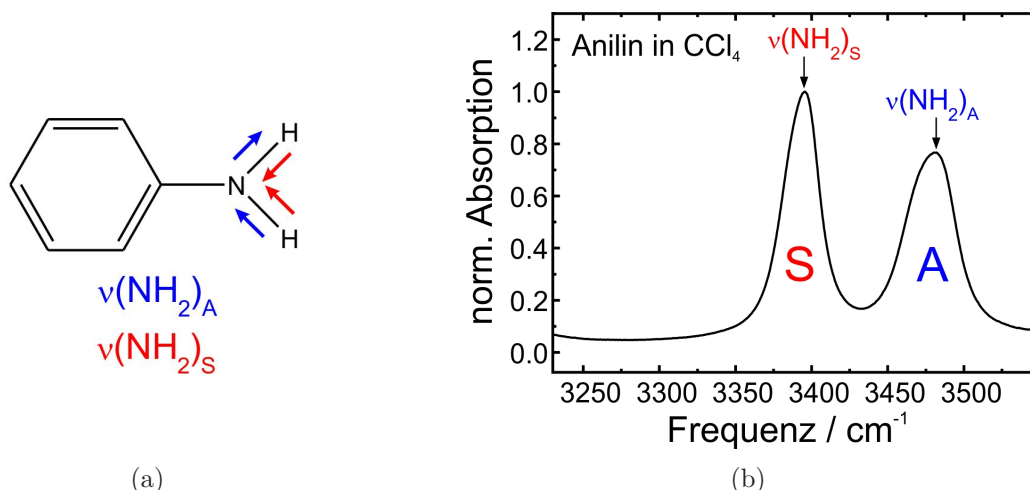


Abbildung 5.1: (a) Lewis-Formel von Anilin. Symmetrische (rot) und asymmetrische (blau) NH-Streckschwingungsmoden sind eingezeichnet. (b) Lineares FTIR-Spektrum (normiert) von Anilin in CCl₄ bei Zimmertemperatur. Die zwei NH-Streckschwingungsmoden aus (a) sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

5.1 Anilin

Abbildung 5.1b zeigt ein lineares FTIR-Spektrum von Anilin in CCl₄ bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. Es sind zwei ausgeprägte Maxima bei jeweils 3395 cm⁻¹ und 3480 cm⁻¹ zu erkennen. Die niederfrequente Bande S wird der symmetrischen NH-Streckschwingung zugeordnet und die höherfrequente Bande A wird der asymmetrischen NH-Streckschwingung zugewiesen. Diese Lage der Maxima entspricht den Messungen von Evans [134]. Anhand des FTIR-Spektrums ist von monomerem Anilin in CCl₄ auszugehen, da keine Banden zu erkennen sind, die Aggregate kennzeichnen würden. Anilin-Oligomere erzeugen jeweils rotverschoben zu den Maxima schwache Banden im Spektrum, die sich dort zu einer breiten Absorption überlagern [30].

Zunächst werden zeit- und frequenz aufgelöste 1D-Pump-Probe-Messungen an Anilin mit breitbandiger Anregung durchgeführt. Diese Messungen werden routinemäßig vor den 2D-IR-Messungen betrieben, um die Messlösung zu charakterisieren. Insbesondere eine Aussage über die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands ist für 2D-IR-Messungen wichtig, da die Lebensdauer die zu messende Wartezeit t_2 für das Molekül eingrenzt. Die differentiellen optischen Dichten in Abhängigkeit von der Probefrequenz bzw. der Wartezeit sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Bei den fundamentalen Übergängen bei 3395 cm⁻¹ und 3480 cm⁻¹ ist eine starke Abnahme der optischen Dichte unmittelbar nach der Anregung zu erkennen. Die negative differentielle optische Dichte ist auf das Ausbleichen des jeweiligen Grundzustands $\nu = 0$ und die stimu-

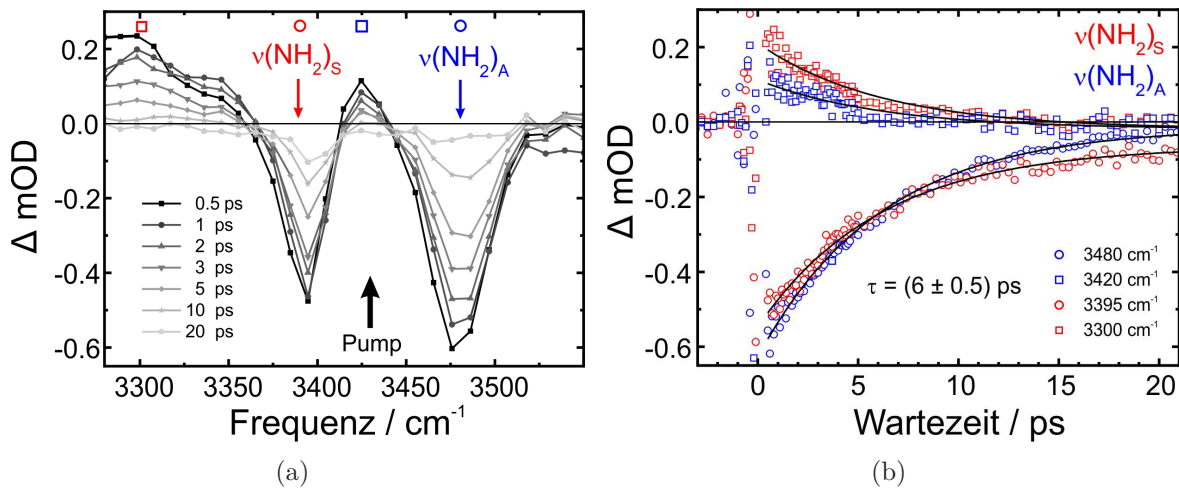


Abbildung 5.2: Ergebnisse der 1D-Pump-Probe-Messungen von Anilin in CCl_4 bei Zimmertemperatur. (a) Differenzspektren zu verschiedenen Wartezeiten t_2 zwischen 0.5 ps und 20 ps. Symmetrische (rot) und asymmetrische (blau) NH-Streckschwingungen sind gekennzeichnet. Die Zentralfrequenz des Pumppulses ist durch einen schwarzen Pfeil markiert. (b) Transienten des Ausbleichens (Kreise) und der transienten Absorption (Quadrate) der symmetrischen (rot) und asymmetrischen (blau) NH-Streckschwingung. Alle Verläufe sind durch einen monoexponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von 6 ps angepasst (durchgezogene schwarze Linie).

lierte Emission aus dem ersten angeregten Zustand $\nu = 1$ zurückzuführen. Zusätzlich zu den negativen Komponenten im Differenzspektrum sind positive Beiträge bei 3300 cm^{-1} und 3420 cm^{-1} sichtbar. Diese entsprechen je der transienten Absorption $\nu = 1 \rightarrow 2$ der symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingung. Die dazugehörigen Anharmonizitäten ergeben sich anhand der 1D-Spektren zu $\Delta_S = 95 \text{ cm}^{-1}$ (S) und $\Delta_A = 60 \text{ cm}^{-1}$ (A). Abbildung 5.2b zeigt den zeitlichen Verlauf des Ausbleichens/der stimulierten Emission und der transienten Absorption des ersten angeregten Zustands der symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingung. Alle vier gezeigten Verläufe zeigen ein ähnliches zeitliches Verhalten und können durch eine monoexponentielle Anpassung mit einer Zeitkonstante von $\tau = 6 \text{ ps}$ beschrieben werden. Vergleichbare Werte liefern Greve und Mitarbeiter für Adenosin [30] für die Lebensdauern von symmetrischer (6 ps) und asymmetrischer (10 ps) OH-Streckschwingung. Abbildung 5.3 zeigt 2D-IR-Spektren von Anilin in CCl_4 zu den Wartezeiten $t_2 = 0.4 \text{ ps}$, 1.0 ps , 1.2 ps und 1.8 ps nach Anregung im Frequenzbereich der NH-Streckschwingung. Zur Orientierung ist oberhalb der 2D-IR-Spektren das statische FTIR-Spektrum von Anilin eingezeichnet. Alle Spektren sind bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck aufgenommen. Die Pumppulse und der Probepuls stehen im magischen Winkel zueinander. Jedes Kontur-Diagramm ist normiert auf das maximal negative Signal

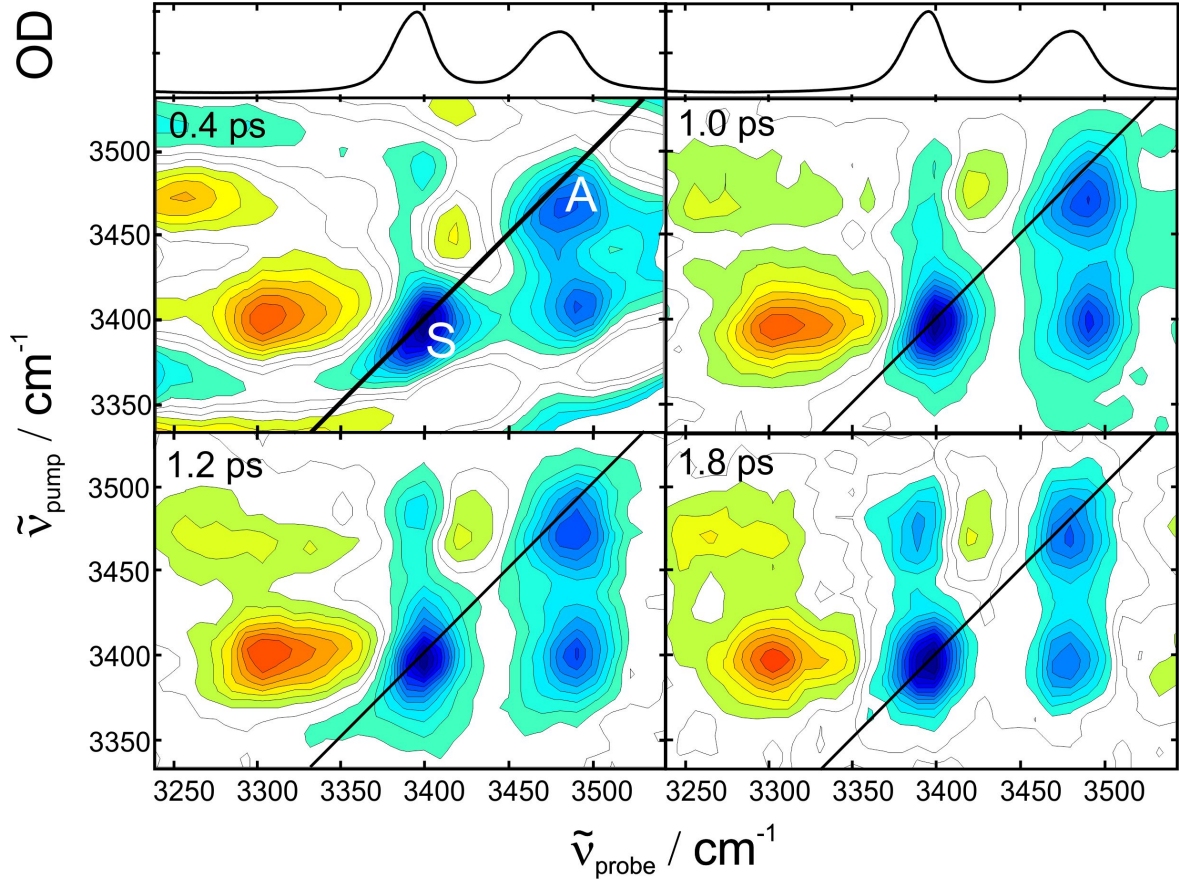


Abbildung 5.3: 2D-IR-Spektren von Anilin in CCl_4 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck zu den Wartezeiten $t_2 = 0.4$ ps, 1.0 ps, 1.2 ps und 1.8 ps. Oberhalb der Kontur-Diagramme sind die linearen FTIR-Spektren der Probe gezeigt.

bei $(\nu_{\text{probe}}/\text{cm}^{-1}, \nu_{\text{pump}}/\text{cm}^{-1}) = (3395, 3395)$. Die Kontur-Linien repräsentieren eine 10%ige Änderung der Signalintensität. Die 2D-Spektren zeigen auf der Diagonalen ($\nu_{\text{probe}} = \nu_{\text{pump}}$) zwei ausgeprägte negative Signale bei $(3395, 3395)$ und $(3480, 3480)$. Wie anhand des FTIR-Spektrums ersichtlich ist, können diese Signale den fundamentalen Übergängen $\nu = 0 \rightarrow 1$ der Banden S und A zugeordnet werden. Die dazugehörigen transienten Absorptionen sind als positive Signale jeweils bei $(3300, 3395)$ und $(3420, 3480)$ lokalisiert. In den Kontur-Diagrammen sind weitere Beiträge zu erkennen, die mit 1D-Pump-Probe-Spektroskopie nicht erfasst werden können. Es treten negative Kreuzsignale bei $(3395, 3480)$ und $(3480, 3395)$ auf, die schon zu den frühen auflösbaren Verzögerungszeiten wie beispielsweise $t_2 = 0.4$ ps erkennbar sind. Das bestätigt die erwartete Kopplung der beiden NH-Streckschwingungen von Anilin. Die Moden haben einen gemeinsamen Grundzustand $|^S0^A0\rangle$ und einen gemeinsamen Kombinationston $|^S1^A1\rangle$. Bei $(3265, 3480)$ ist in den 2D-Spektren ein weiteres positives Signal zu erkennen. Es wird dem Übergang aus dem ersten angeregten Zustand

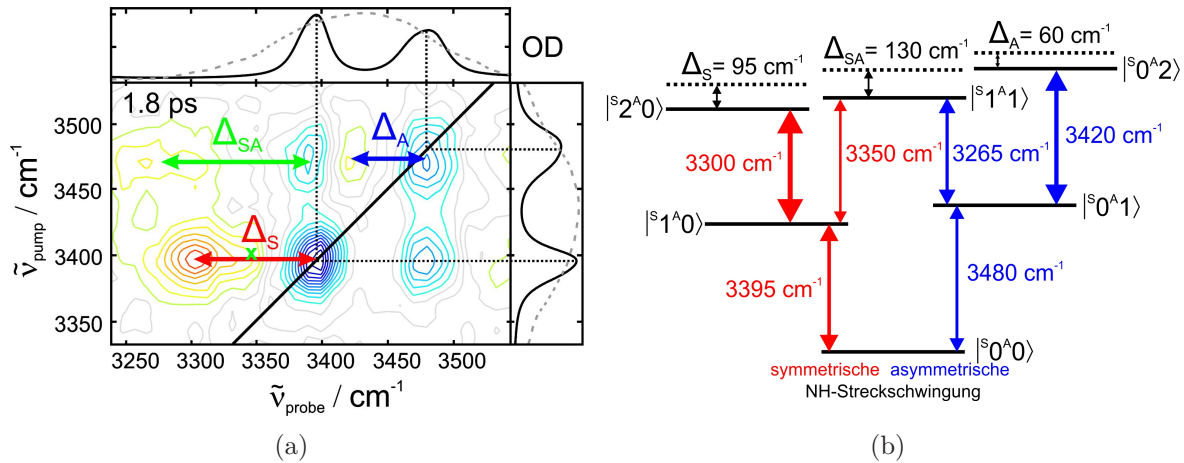


Abbildung 5.4: (a) 2D-IR-Spektrum von Anilin in CCl_4 bei einer Wartezeit $t_2 = 1.8 \text{ ps}$. Anharmonische Verschiebungen Δ sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die transiente Absorption, die zu der Nicht-Diagonal-Anharmonizität der asymmetrischen NH-Streckschwingung gehört, ist durch ein grünes Kreuz hervorgehoben. In den linearen FTIR-Spektren (oberhalb und rechts des Kontur-Diagramms) ist der Pumpimpuls grau gestrichelt eingezeichnet. (b) Termschema von Anilin für die NH-Streckschwingungen anhand der experimentellen Daten.

der asymmetrischen Mode in $|S^1A1\rangle$ zugeordnet. Die Lage des Signals ist mit einer Nicht-Diagonal-Anharmonizität²⁰ von $\Delta_{SA} = 130 \text{ cm}^{-1}$ verknüpft. Der Übergang für die symmetrische NH-Streckschwingung in $|S^1A1\rangle$ ist nicht zu identifizieren. Anhand von Δ_{SA} kann die Lage der Bande bei $(3350, 3395)$ errechnet werden (grünes Kreuz in Abbildung 5.4a). Die Position an dieser Stelle im Spektrum erklärt die Verbreiterung der transienten Absorption der symmetrischen NH-Streckschwingung bei $(3300, 3395)$ zu blauen Frequenzen. Alle ermittelten Anharmonizitäten sind in Abbildung 5.4a in das 2D-Spektrum für $t_2 = 1.8 \text{ ps}$ eingezeichnet. Mit Hilfe der aus den Spektren gewonnenen Informationen lässt sich ein Termschema von Anilin konstruieren, welches in Abbildung 5.4b dargestellt ist. Alle erwarteten Übergänge für zwei Quanten in jeder Mode können in den 2D-Spektren in Abbildung 5.3 beobachtet werden. Im Termschema ist die Intensität der Übergänge durch die jeweilige Stärke der Pfeile gekennzeichnet. Betrachtet man die spektralen Positionen, Linienbreiten und die relativen Intensitäten der Signale als Funktion der Wartezeit t_2 , so erkennt man nur geringe Unterschiede. Daher kann davon ausgegangen werden, dass auf der betrachteten Zeitskala spektrale Diffusion keine Rolle spielt. Zudem kann auch ein Energietransfer von der asymmetrischen auf die symmetrische NH-Streckschwingung ausgeschlossen werden.

²⁰ Anharmonizitäten, die ein Grundzustandsausbleichen mit einer transienten Absorption verknüpfen, werden als Diagonal-Anharmonizitäten bezeichnet, da das Signal des Grundzustandsausbleichens auf der Diagonalen lokalisiert ist. Anharmonizitäten, die zwei Signale miteinander verbinden, von denen keines auf der Diagonalen liegt, werden als Nicht-Diagonal-Anharmonizitäten aufgeführt.

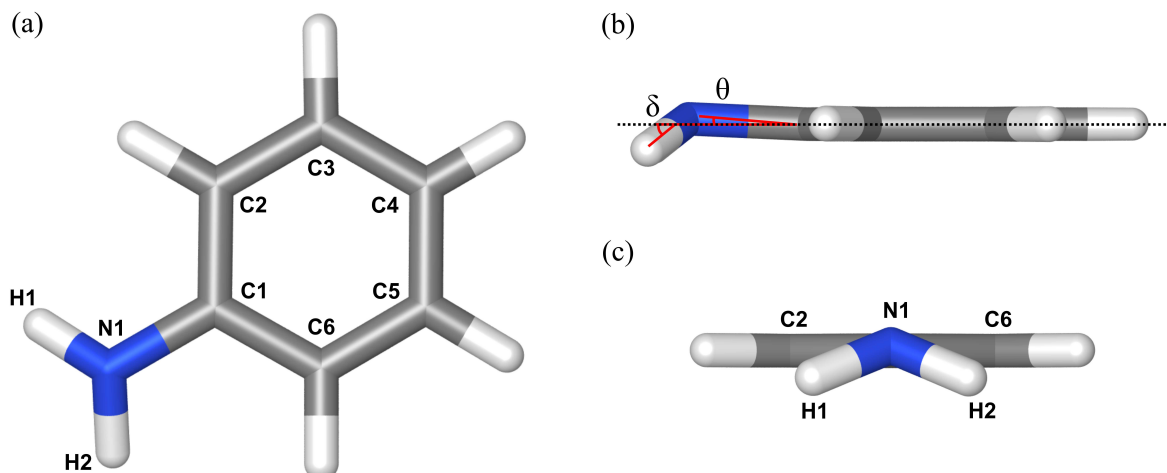


Abbildung 5.5: Geometrieoptimierte Struktur von Anilin (B3LYP). a) Draufsicht mit Nummerierung der Atome. b) Seitenansicht. θ gibt den Winkel zwischen der Ebene des Phenylrings und der C1-N1-Bindung an, δ bezeichnet den Winkel zwischen der Ebene des Phenylrings und dem Bisektor des H1-N1-H2-Winkels. c) Frontansicht auf die Aminogruppe. Man sieht in dieser Ansicht, dass das Stickstoffatom (N1) um den Winkel θ aus der Phenylringebene gehoben ist.

5.1.1 Theoretische Analyse

Die Strukturoptimierung von Anilin, deren Ergebnis in Abbildung 5.5 gezeigt ist, wird durch das Programm ORCA auf dem Level DFT/B3LYP/6-311++G**/COSMO [135, 136] umgesetzt. Für Anilin wurden auf diesem Level bereits hinreichend gute Ergebnisse produziert [137, 138].

Die Berechnungen geben die in der Literatur beschriebene Struktur präzise wieder. Anilin weist eine Nichtplanarität der Aminogruppe in Bezug auf den Phenylring auf. Diese Nichtplanarität kann durch zwei Winkel θ und δ beschrieben werden. Der Winkel θ , der das Herausragen des Stickstoffatoms N1 aus der Phenylringebene angibt, ermittelt sich in der hier gezeigten Optimierung zu 2.4° . Röntgenstrukturanalysen [139] und ab initio Berechnungen [137, 138, 140] sprechen von einem Winkel zwischen 2° und 5° . Der Winkel, den die Ebene, die durch die Aminogruppe aufgespannt wird, mit der Ebene des Phenylrings einschließt, wird durch δ beschrieben. In der gezeigten Optimierung ergibt sich für δ ein Winkel von 44° . Dies steht im Einklang mit den bereits zitierten Rechnungen [138], die für δ einen Wert von 40° angeben.

Die oben beschriebene Struktur von Anilin wird für die weitere Analyse herangezogen. Von Interesse ist eine Potentialoberfläche, die sich durch je eine Auslenkung r_1 und r_2 der beiden Wasserstoffatome H1 und H2 ergibt. Eine komplette Berechnung mit allen Atomen ist rechnerisch zu aufwendig. Daher wird diese Auswahl an internen Koordina-

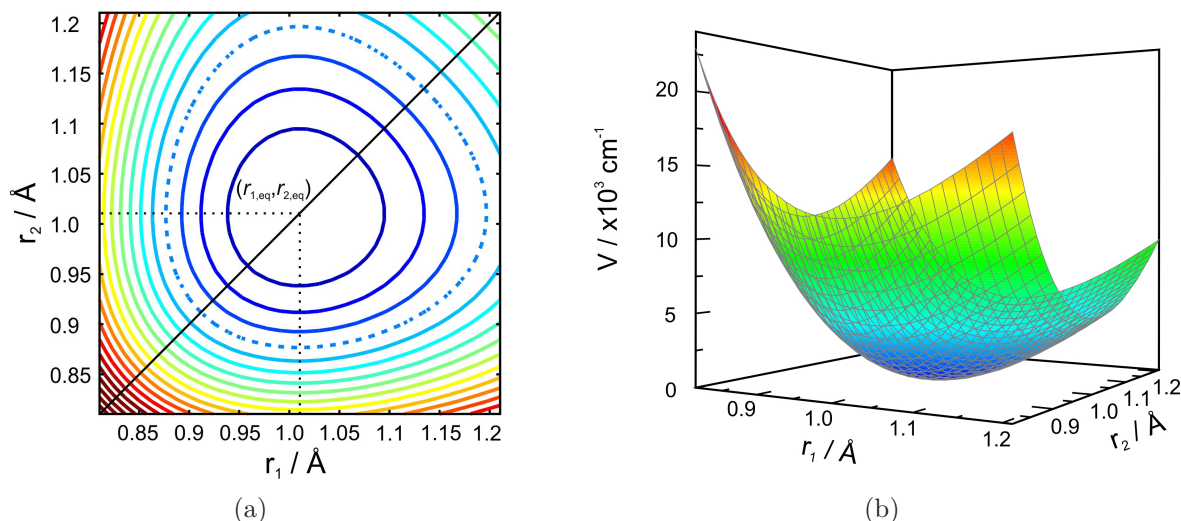


Abbildung 5.6: (a) 2D-Darstellung der PES von Anilin entlang der Auslenkung der beiden Wasserstoffatome. Man erkennt hier eine Spiegelsymmetrie des Potentials entlang der Diagonalen ($\Delta r_1 = \Delta r_2$). Zur besseren Kenntlichkeit ist dafür eine Konturlinie gestrichelt hervorgehoben. (b) 3D-Darstellung der PES und deren Anpassung (graues Gitter).

ten getroffen. Die Potentialoberfläche wird aus einem Raster bestimmt, dessen Punkte Auslenkungen aus der Gleichgewichtsgeometrie sind. Die beiden Wasserstoffatome werden in je 32 Schritten in einem Bereich von -0.2 \AA bis $+0.2 \text{ \AA}$ um ihre Gleichgewichtslage ausgelenkt. Für jeden dieser 1024 Punkte wird eine Single-Point-Energie²¹ ausgerechnet. Die Potentialoberfläche, die sich für die genannten Auslenkungen für die beiden Wasserstoffatome ergibt, ist in Abbildung 5.6 zwei- und dreidimensional dargestellt. Die Nullpunktsenergie bei $r_{1,\text{eq}}$ und $r_{2,\text{eq}}$ ist der Übersicht halber abgezogen. Das Potential ist eindeutig anharmonisch, was aus beiden Darstellungen in Abbildung 5.6 hervorgeht. Anhand der 2D Darstellung erkennt man eine Spiegelsymmetrie des Potentials entlang der Diagonalachse. Für die Diagonale sind die Abstände Δr_1 und Δr_2 zur jeweiligen Gleichgewichtslage identisch. Diese Symmetrie des Potentials rührt von der Nichtunterscheidbarkeit der beiden Wasserstoffatome, deren Auslenkung aus der Gleichgewichtslage das Potential ergibt. Physikalisch deutet diese Symmetrie auf eine Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsmode von Anilin hin.

Die Kraftkonstanten $f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ zur Beschreibung des Potentials gemäß Gleichung 2.9 (siehe Abschnitt 2.3.2) werden durch eine Anpassung an die mit ORCA berechnete Potentialoberfläche erhalten. Die Anpassung wird durch ein zweidimensionales Polynom

²¹Eine Single-Point-Energie ist die potentielle Energie eines Moleküls für eine bestimmte Anordnung von Atomen im Molekül.

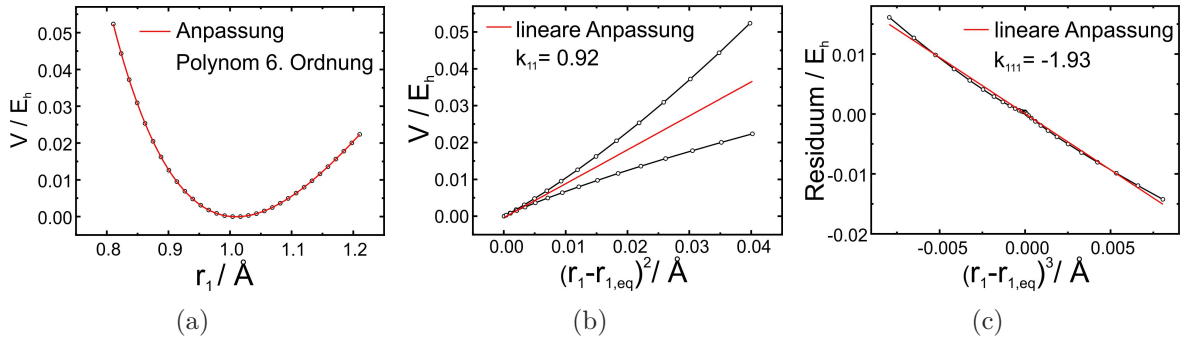


Abbildung 5.7: (a) Schnitt durch die Potentialoberfläche entlang r_1 bei $r_{2,\text{eq}}$, angepasst durch ein Polynom sechster Ordnung in rot. (b) Das Potential ist gegen $(r_1 - r_{1,\text{eq}})^2$ aufgetragen und durch eine Gerade mit der Steigung $k_{11} = 0.92$ angenähert. (c) Die Residuen der Anpassung aus (b) sind aufgetragen gegen $(r_1 - r_{1,\text{eq}})^3$ und durch eine Gerade mit der Steigung $k_{111} = -1.93$ angepasst.

sechster Ordnung in jeder Koordinate nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate realisiert. Es ist von Vorteil, gute Startwerte für eine Oberflächenapproximation zu erhalten. Die Vorgehensweise dazu ist in Abbildung 5.7a-c für die Koordinate r_1 dargestellt. Zunächst wird ein Schnitt durch das zweidimensionale Potential $V(r_1, r_2)$ bei $r_{2,\text{eq}}$ erstellt. Das nun eindimensionale Potential $V(r_1)$, aufgetragen gegen $(r_1 - r_{1,\text{eq}})^2$, wird durch eine Gerade angepasst und deren Steigung k_{11} ermittelt. Die Steigung k_{11} entspricht der Hälfte der quadratischen Kraftkonstanten²². Trägt man die Residuen der Anpassungen gegen $(r_1 - r_{1,\text{eq}})^3$ auf und passt diese Werte erneut durch eine Gerade an, ergibt sich eine Steigung k_{111} entgegengesetzten Vorzeichens im Vergleich zu der im ersten Schritt ermittelten Steigung k_{11} . Die Kraftkonstante vierter Ordnung lässt sich mit dem beschriebenen Verfahren ebenfalls abschätzen. Für die Kraftkonstanten fünfter und sechster Ordnung eignet sich das beschriebene Verfahren nicht, da sich die Residuen der Anpassung vierter Ordnung nicht mehr eindeutig durch eine Gerade beschreiben lassen. Im zweiten Schritt der Ermittlung der Startwerte, und um die Konstanten fünfter und sechster Ordnung abzuschätzen, kann man nun die Werte für f_{11}, f_{111} und f_{1111} in eine Anpassung (Fit) durch ein Polynom sechster Ordnung für den eindimensionalen Schnitt von $V(r_1)$ einsetzen. Die Vorgehensweise wird für die Koordinate r_2 wiederholt.

Die abgeschätzten Kraftkonstanten können nun als Startwerte für die Potentialoberflächen-Approximation verwendet werden. In Tabelle 5.1 sind die Werte der Kraftkonstanten für die zwei Näherungen der Startparameter dargestellt. Die letzte Spalte von

²² $f_{11} = \frac{\partial^2 V}{\partial r_1^2} = k_{11}$ und der quadratische Term der Taylorentwicklung des Potentials ist $V = \frac{1}{2} f_{11} r_1^2$.
 Damit ist $k_{11} = \frac{1}{2} f_{11}$ (vergleiche Abschnitt 2.3.2).

Tabelle 5.1 zeigt die Werte für die Kraftkonstanten, wie sie nach der Oberflächenapproximation erhalten werden. Es fällt auf, dass in Tabelle 5.1 nicht alle Kraftkonstanten angegeben sind, die in Gleichung A.10 für die Oberflächenapproximation aufgelistet sind. Für die Anpassung werden nur Parameter berücksichtigt, deren Fehler kleiner ist als der Parameter-Wert, andernfalls werden die Parameter als nicht signifikant betrachtet. Alle Kraftkonstanten, die beide NH-Koordinaten verbinden, erweisen sich als nicht signifikant. Lediglich f_{12} , was aus der gemischt partiellen Ableitung $\partial V^2(r_1, r_2)/\partial r_1 \partial r_2$ entsteht und proportional zur Kopplung β ist [141], erweist sich als signifikant und wird zur Approximation der Potentialoberfläche herangezogen. Abbildung 5.6b zeigt die Potentialoberfläche und als graues Gitter deren Anpassung. Um den Hamiltonoperator mit Hilfe von Leiteroperatoren darstellen zu können, müssen die Werte für die Kraftkonstanten $f^{(n)}$ in die anharmonischen Koeffizienten $g^{(n)}$ umgerechnet werden (siehe Anhang A). Die sich dabei ergebenden Werte sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Kopplung β , die zum Aufspalten der beiden Banden in den Spektren führt, errechnet sich additiv aus γ'_{12} und ϕ_{12} zu -55.1 cm^{-1} . Aufgrund der Entartung der beiden NH-Streckschwingungen in Anilin sind die harmonischen Frequenzen ν_1 und ν_2 nahezu identisch und $|\beta| \gg |\nu_1 - \nu_2|$, weshalb man von einer starken Kopplung spricht [24]. Hinsichtlich einer daraus resultierenden starken Delokalisierung der Schwingungsanregung über die beiden lokalen Moden können die NH-Streckschwingungen als Normalmoden betrachtet werden.

Mit Hilfe der anharmonischen Koeffizienten $g^{(n)}$ wird der Hamiltonoperator (Gleichung 2.19) in einer harmonischen Basis konstruiert. Die so entstehende Hamiltonmatrix aus Gleichung 2.19 mit den eingesetzten anharmonischen Koeffizienten aus Tabelle 5.2 wird diagonalisiert, um die Energieeigenwerte zu erhalten. Zunächst muss jedoch die Anzahl der Basiszustände festgelegt werden. Um alle auftretenden Signale²³ in den 2D-Spektren für Anilin im NH-Streckschwingungsbereich beschreiben zu können, müssen drei Energieniveaus für jede lokale Koordinate angenommen werden. Da zwei Koordinaten angenommen werden, benötigt man mindestens sechs Basiszustände: einen Grundzustand, zwei einfach angeregte Zustände, zwei zweifach angeregte Zustände und einen Kombinationszustand. Mit diesem Minimum an Basiszuständen können keine ausreichend guten Ergebnisse für die Energieniveaus erzielt werden, da eine Kopplung zwischen Energiezuständen mit einer Differenz von mehr als zwei Quanten benötigt wird, um den ersten und zweiten angeregten Zustand zu stabilisieren [76]. Die Zahl der Quanten wird durch Konvergenz der Energieeigenwerte bestimmt. Das für die vorgestellte Rechnung gewählte Toleranzkriterium sieht vor, dass sich die Energieeigenwerte

²³Die Signale sind: 2x Grundzustandsausbleichen, 2x Kreuzsignale, 2x transiente Absorption in den ersten angeregten Zustand, 2x transiente Absorption in den Kombinationston.

Tabelle 5.1: Kraftkonstanten $f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ für die Approximationen nach den Schritten, wie sie im Text beschrieben sind. Alle Werte sind in $\text{Eh}/\text{\AA}^n$ angegeben. Die dritte Spalte entspricht der Potentialoberflächen-Approximation. Die Werte werden für die weitere Berechnung verwendet.

Kraftkonstante ^a	1. Näherung	2. Näherung	Oberflächenfit ^b
f_{11}	1.84	1.725	1.724
f_{12}	-	-	-0.009
f_{22}	1.81	1.722	1.722
f_{111}	-11.58	-10.970	-10.980
f_{222}	-11.59	-10.967	-10.968
f_{1111}	18.34	63.024	63.491
f_{2222}	19.44	63.624	63.344
f_{11111}	-	-408.510	-406.234
f_{22222}	-	-405.178	-404.698
f_{111111}	-	2715.280	2406.493
f_{222222}	-	2289.230	2408.899

^a Kraftkonstanten sind angegeben als $f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$

^b Fehler im Bereich von 1% bis 6 %

Tabelle 5.2: Anharmonische Koeffizienten, berechnet aus den Kraftkonstanten aus Tabelle 5.1

Anharmonische Koeffizienten ^a	Anharmonische Koeffizienten
ν_1	g_{1111}
ν_2	g_{2222}
γ'_{12}	g_{11111}
ϕ_{12}	g_{22222}
g_{111} ^b	g_{111111}
g_{222}	g_{222222}

^a in cm^{-1}

^b $g_{k_1 k_2 \dots k_n}^{(n)} = \hbar^n / [(2m_{k_1} \omega_{k_1} 2m_{k_2} \omega_{k_2} \dots 2m_{k_n} \omega_{k_n})]^{1/2} f_{k_1 k_2 \dots k_n}^{(n)}$

Tabelle 5.3: Vergleich von unskalierten und skalierten harmonischen und anharmonischen Frequenzen für Anilin.

	symmetrische Streckschwingung ^a	asymmetrische Streckschwingung ^a	Skalierungsfaktor
Experiment	3395	3480	-
harm. unskaliert ^b	3556	3651	-
harm. skaliert	3392	3482	0.954
anharm. unskaliert	3490	3595	-
anharm. skaliert	3384	3486	0.970

^a in cm^{-1} ^b Beide hier aufgeführten Berechnungen erfolgen auf dem bereits im Text beschriebenen Level DFT/B3LYP/6-311++G**/COSMO.

um nicht mehr als eine Wellenzahl ändern sollen, wenn man ein weiteres Quantum hinzufügt. Dies ist bei elf Quanten erfüllt, was 78 Basiszuständen entspricht.

Alle Energieeigenwerte werden mit einem Faktor von 0.97 skaliert [142], um die berechneten Frequenzen den experimentell ermittelten Werten anzupassen. Eine solche Skalierung vermag auf den ersten Blick unbegründet erscheinen, da die anharmonische Frequenzberechnung durchgeführt wird, um Skalierungsfaktoren zu vermeiden. Die Notwendigkeit einer Skalierung von ab initio berechneten harmonischen Frequenzen [29] hat drei hauptsächliche Ursachen: (1) Eine komplette Vernachlässigung von Anharmonizitäten bei der Berechnung von harmonischen Frequenzen, (2) eine unvollständige Beschreibung der Elektronenkorrelation aufgrund von unvollständigen Basisätzen und (3) eine Näherungsmethode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung [143]. Da aus den anharmonischen Rechnungen bereits fundamentale Frequenzen vorliegen, ist eine Skalierung dieser nur noch notwendig, um Fehler, die aus der Berechnung der PES durch die quantenchemische Methode resultieren, zu beheben [144, 145], was den Punkten (2) und (3) der obigen Aufzählung entspricht. Die Anpassung der Frequenzen aus den anharmonischen Rechnungen ist demnach vielmehr eine Fehlerkompensation der Berechnungen, als eine Skalierung. Einen Überblick gibt Tabelle 5.3. Hier sind die experimentellen Werte sowie die aus Berechnungen erhaltenen harmonischen und anharmonischen skalierten und unskalierten Frequenzen aufgelistet. Die unskalierten anharmonischen Resultate stimmen besser mit den experimentellen Werten überein als die unskalierten harmonischen Werte [146]. Dies wird durch den größeren Skalierungsfaktor für die anharmonischen Rechnungen im Vergleich zu den harmonischen Betrachtungen deutlich. Jedoch ist anzumerken, dass die anharmonischen Rechnungen um ein vielfaches kostspieliger sind als die harmonischen. Im Fall von Anilin dauern die

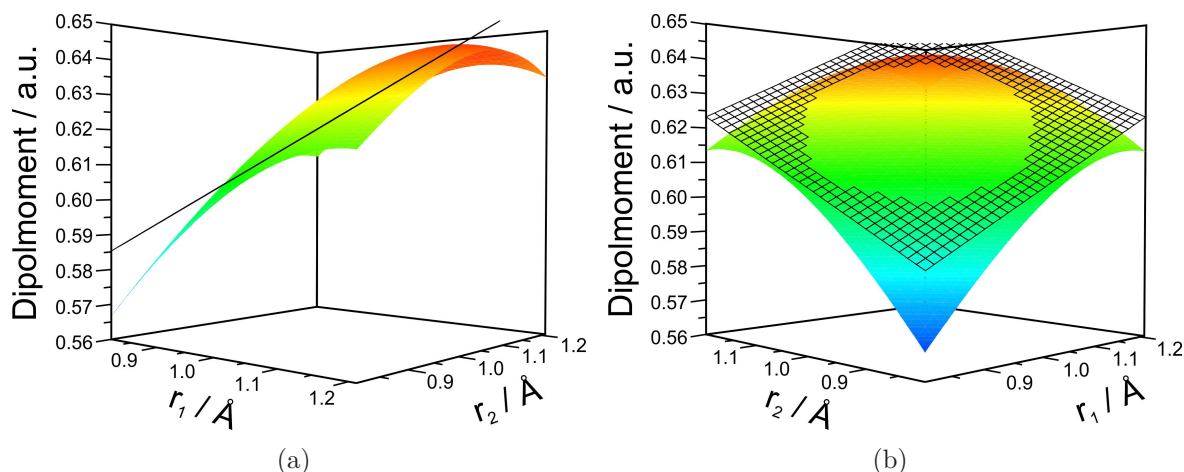


Abbildung 5.8: Dreidimensionale Dipolmomentoberfläche der beiden NH-Streckschwingungen (r_1 und r_2), angepasst durch ein Polynom erster Ordnung (graues Gitter).

anharmonischen Rechnungen etwa fünfmal länger als die harmonischen Rechnungen. Die skalierten Werte hingegen sind für beide Methoden gleich gut. Allerdings sei noch einmal darauf hingewiesen, dass harmonische Rechnungen keinerlei Aufschluss über die Anharmonizitäten oder Kopplungen geben. Für die NH-Streckschwingung werden nur die beiden in Tabelle 5.3 gezeigten Frequenzen ausgegeben. Zur Zeit werden Methoden auf hohem Niveau, wie beispielsweise Post-Hartree-Fock Methoden, getestet [144], so dass die Fehler der PES minimiert werden, um Skalierungsfaktoren in anharmonischen Berechnungen in Zukunft vollständig zu vermeiden.

Die Dipolmomentoberfläche wird in Abhängigkeit der beiden NH-Streckschwingungskoodinaten und auf demselben Raster wie die PES ermittelt und wird durch eine lineare Anpassung approximiert. Abbildung 5.8 zeigt die Anpassung. Für eine Simulation von 2D-IR-Spektren sind nicht die absoluten Werte für die Übergangsdipolmomente wichtig, sondern nur deren Verhältnis zueinander. Daher sind die Übergangsdipolmomente auf das Moment zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand der symmetrischen NH-Streckschwingung normiert. Die Ergebnisse für die jeweiligen Übergangsdipolmomente sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Mit Hilfe der ab initio berechneten Werte der Übergangsfrequenzen, der anharmonischen Verschiebungen und der Übergangsdipolmomente werden durch numerische Simulationen 2D-Spektren erzeugt. Diese Simulationen beruhen auf Programmen, die von S. Knop und M. Olschewski realisiert wurden [62, 63]. Die Grundlage für die Simulationen bildet die nichtlineare Antworttheorie dritter Ordnung. Als Eingabeparameter dienen die oben genannten Werte, sowie Angaben zur Lebensdauer des ersten angereg-

Tabelle 5.4: Experimentell bestimmte und theoretisch erhaltene fundamentale Frequenzen und anharmonische Verschiebungen (jeweils in cm^{-1}) sowie Übergangsdipolmomente für Anilin (OH-Streckschwingung jeweils S: symmetrisch und A: asymmetrisch).

	Experiment	B3LYP	DMS ^a
ν_{S01} ^b	3395	3384	1.00
ν_{A01}	3480	3486	0.82
ν_{S12}	3300	3301	1.48
ν_{A12}	3420	3437	1.21
ν_{S1AS1} ^c	3350	3360	0.69
ν_{A1AS1}	3265	3258	0.93
$2J$ ^d	85	102	-
Δ_{S}	95	83	-
Δ_{A}	60	50	-
Δ_{SA}	130	126	-
Δ_{tot} ^e	285	259	-

^a Normiert auf das Übergangsdipolmoment für den Übergang von $|^{\text{S}}0^{\text{A}}0\rangle$ nach $|^{\text{S}}1^{\text{A}}0\rangle$.

^b Zu lesen als Übergang $|^{\text{S}}0^{\text{A}}0\rangle$ nach $|^{\text{S}}1^{\text{A}}0\rangle$.

^c Zu lesen als Übergang $|^{\text{S}}1^{\text{A}}0\rangle$ nach $|^{\text{S}}1^{\text{A}}1\rangle$.

^d $2J = \nu_{\text{A01}} - \nu_{\text{S01}}$

^e $\Delta_{\text{tot}} = \Delta_{\text{S}} + \Delta_{\text{A}} + \Delta_{\text{SA}}$ (vergl. auch Abbildung 5.4).

ten Zustands, der Fluktuationsamplitude und der Korrelationszeit der beiden betrachteten Moden [24, 31, 147]. Die Lebensdauer wird aus den 1D-Pump-Probe-Messungen aus Abschnitt 5.1 gewonnen. Die benötigten Parameter zur Erzeugung der 2D-Spektren sind in Tabelle D.1 zusammen aufgelistet.

Ein Vergleich zwischen gemessenen und ab initio berechneten 2D-Spektren von Anilin in CCl_4 ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Zur besseren Orientierung ist jeweils das experimentell erhaltene, sowie das berechnete lineare Absorptionsspektrum oberhalb der 2D-Kontur-Diagramme gezeigt. Man erkennt sofort, dass alle Signale, die durch das Experiment bestimmt wurden, auch in den Simulationen zu finden sind. Auch die relativen Intensitäten der Absorptionen können sehr gut nachgebildet werden. Bei den Signalen handelt es sich um das Grundzustandsausbleichen/stimulierte Emission der symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingung, die aufgrund der Kopplung der beiden Schwingungen dazugehörigen Kreuzsignale, die transienten Absorptionen sowie den Übergang aus dem ersten angeregten Zustand der asymmetrischen Streckschwingung in den Kombinationston. Auch in den Simulationen bleibt der entsprechende Übergang für die symmetrische Streckschwingung bei einer errechneten Probefrequenz von 3350 cm^{-1} verborgen. Er wird spektral sowohl vom Grundzustandsausbleichen als

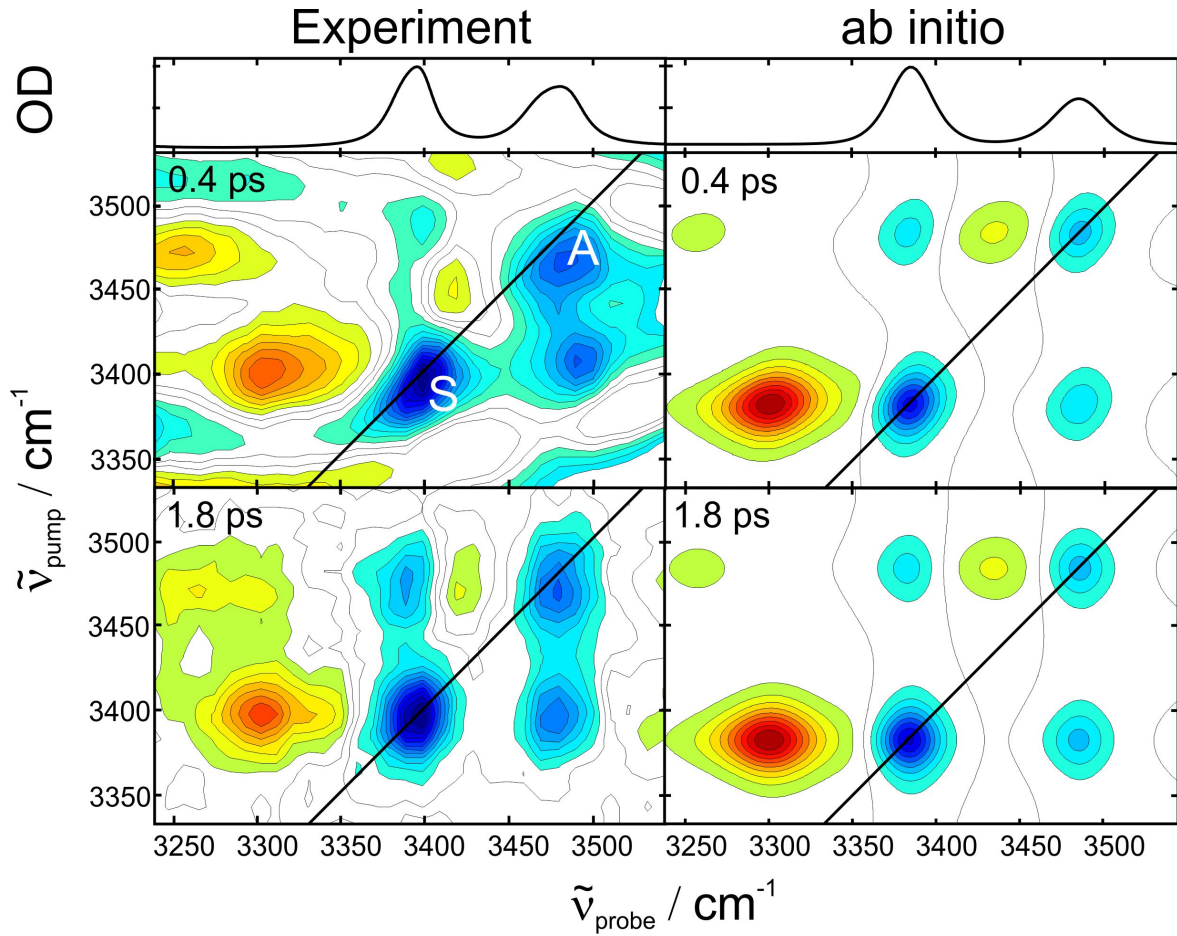
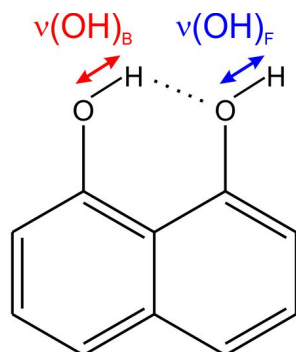


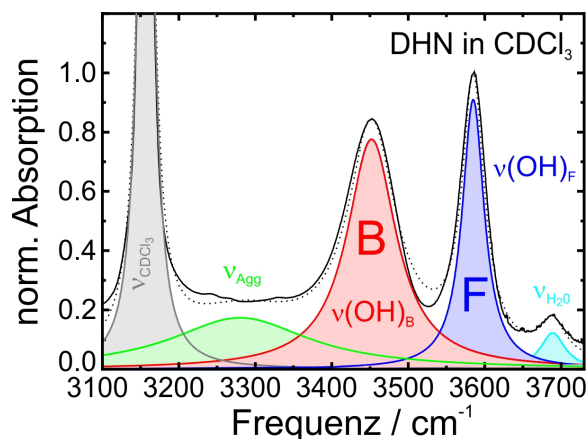
Abbildung 5.9: Vergleich der experimentell bestimmten 2D-Spektren von Anilin in CCl_4 (links) und der ab initio simulierten 2D-Spektren (rechts). Oberhalb der 2D-Spektren ist jeweils das experimentelle und das berechnete FTIR-Spektrum von Anilin eingezeichnet. Aus Tabelle 5.4 ist bereits ersichtlich, dass das Aufspalten der beiden Diagonalbanden in den ab initio Spektren im Vergleich zu den Experimenten überschätzt wird, wohingegen die Anharmonizitäten im selben Vergleich unterschätzt werden.

auch von der transienten Absorption der symmetrischen Streckschwingung überlagert. Hinzu kommt, dass das in den Spektren nicht gefundene Signal das schwächste Übergangsdipolmoment aller Signale aufweist, was aus Tabelle 5.4 ersichtlich wird.

Die ab initio Berechnung ist für Anilin in der Lage, das 2D Spektrum wiederzugeben, was anhand der in diesem Abschnitt gezeigten Daten deutlich wird. Es ist festzuhalten, dass es bei den errechneten Frequenzen lediglich zu geringfügigen Abweichungen von den Messdaten kommt. Das Aufspalten der Moden der symmetrischen und asymmetrischen NH-Streckschwingung nach den ab initio Rechnungen wird mit einem Faktor 1.2 überschätzt. Eine gesamte Anharmonizität Δ_{tot} ergibt sich aus der Summe der einzelnen Anharmonizitäten Δ_A , Δ_S und Δ_{SA} . Der ab initio bestimmte Wert für Δ_{tot}



(a)



(b)

Abbildung 5.10: (a) Struktur von DHN. Die gestrichelte Linie beschreibt eine Wasserstoffbrücke. Die OH-Streckschwingungen der beiden Hydroxylgruppen sind gekennzeichnet ($\nu(\text{OH})_B$ in rot, $\nu(\text{OH})_F$ in blau). (b) FTIR-Spektrum von DHN in CDCl_3 (schwarze Linie). Anpassung des Spektrums (schwarze gestrichelte Linie) durch fünf Lorentz-Profile. Blau: $\nu(\text{OH})_F$, rot: $\nu(\text{OH})_B$, hellbau: freies Wasser in CDCl_3 , grün: DHN-Aggregate, grau: Absorption von CDCl_3 .

wird gegenüber dem experimentellen Wert mit einem Faktor von 0.9 unterschätzt. Daraus resultiert in den ab initio 2D-Spektren, verglichen mit den gemessenen Spektren, eine geringere spektrale Verschiebung der Signale, die den $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ -Übergängen zugeordnet sind. Die gleiche Beobachtung des geringen Missverhältnisses von Theorie und Experiment wurde bereits in ähnlichen Simulationen von Greve und Mitarbeitern [30] sowie Moran und Mitarbeitern [76] gemacht.

5.2 1,8-Dihydroxynaphthalin

1,8-Dihydroxynaphthalin wird in CDCl_3 gelöst. Versuche mit CCl_4 als Solvent haben gezeigt, dass DHN sich nicht ausreichend darin löst und bereits bei niedrigen Konzentrationen Aggregate bildet.

Aufgrund der Geometrie von DHN kann eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Hydroxylgruppen zustande kommen (siehe Abbildung 5.10a). Daraus resultieren zwei spektral unterscheidbare OH-Streckschwingungen. Abbildung 5.10b zeigt ein lineares FTIR-Spektrum einer 15 mM Lösung von DHN in CDCl_3 im OH-Streckschwingungsbereich. Das Spektrum ist durch eine Addition von fünf Lorentz-Profile angepasst (schwarze gestrichelte Linie), um die Signalbeiträge zu verdeutlichen. Bei 3155 cm^{-1} befindet sich die Absorptionsbande des Lösungsmittels CDCl_3 . Aufgrund der breiten

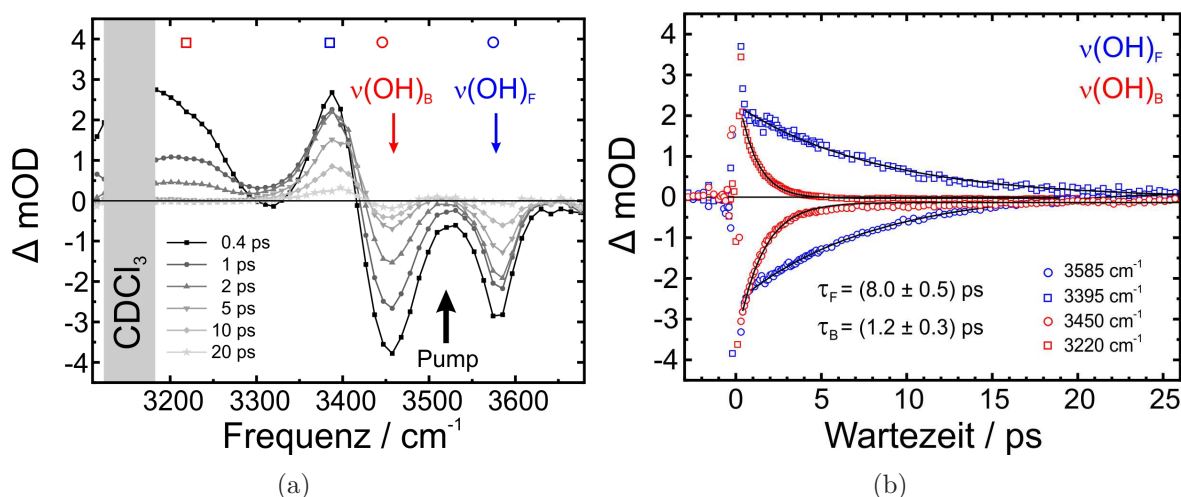


Abbildung 5.11: Ergebnisse der 1D-Pump-Probe-Messungen von DHN in CDCl_3 bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. (a) Differenzspektren zu verschiedenen Wartezeiten t_2 zwischen 0.4 ps und 20 ps. Gebundene (rot) und freie (blau) OH-Streckschwingungen sind gekennzeichnet. Die Zentralfrequenz des Pumppulses ist durch einen schwarzen Pfeil markiert. Rote und blaue Quadrate bzw. Kreise zeigen die Probefrequenzen der in (b) dargestellten Transienten. Der graue Balken kennzeichnet die Lage der CDCl_3 -Absorption. (b) Transienten des Ausbleichens des Grundzustands (Kreise) und der transienten Absorption (Quadrate) der gebundenen (rot) und freien (blau) OH-Streckschwingung. Alle Verläufe sind monoexponentiell angepasst.

Absorption um 3320 cm^{-1} ist davon auszugehen, dass in der Lösung bei einer Konzentration von 15 mM bereits geringe Mengen an Aggregaten von DHN vorliegen. Eine geringere Konzentration ist aufgrund der dadurch zu klein werdenden Signale in den zeitaufgelösten Experimenten nicht möglich. Das Maximum F bei 3585 cm^{-1} wird der freien OH-Streckschwingung zugeordnet. Durch die H-Bindung der zweiten Hydroxylgruppe wird deren OH-Streckschwingung zu niedrigeren Frequenzen verschoben [12] und findet sich bei 3450 cm^{-1} (B). Des Weiteren ist B mit einer FWHM von 80 cm^{-1} spektral doppelt so breit wie F mit einer FWHM von 35 cm^{-1} , was bei der Ausbildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke erwartet wird [148]. Da sich ein geringer Anteil an freiem Wasser in der Lösung befindet, muss zur Anpassung des FTIR-Spektrums eine weitere Absorption bei 3690 cm^{-1} angenommen werden.

Wie auch für Anilin werden für DHN zunächst 1D-Pump-Probe-Experimente mit breitbandiger Anregung durchgeführt, die als Differenzspektren bzw. Transienten jeweils in Abbildung 5.11a und b dargestellt sind. Eine negative differentielle optische Dichte ist bei 3450 cm^{-1} und 3585 cm^{-1} zu erkennen. Die beiden Signale entsprechen der Entvölkerung von $\nu = 0$ und der stimulierten Emission aus $\nu = 1$ der freien bzw. der gebundenen Hydroxylgruppe. Positive optische Dichten sind bei 3395 cm^{-1} und bei 3220 cm^{-1} zu finden. Diese Signale korrespondieren jeweils mit den transienten Ab-

sorptionen der freien und der gebundenen OH-Streckschwingungen. Aus den Lagen der genannten Banden werden die Anharmonizitäten zu $\Delta_F = 190 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_B = 230 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Wie aus dem FTIR-Spektrum bereits bekannt, liegt die Bande der CDCl_3 -Absorption bei etwa 3155 cm^{-1} . Die Ausleuchtung der Pixel des MCT-Arrays ist in diesem Bereich sehr schwach. Somit wird das S/N-Verhältnis dort verringert und die errechneten ΔOD -Werte schwanken. In Abbildung 5.11a ist die Lage der Bande von CDCl_3 durch einen grauen Balken gekennzeichnet.

Um das zeitliche Verhalten nach der Anregung einzuordnen, sind in Abbildung 5.11b jeweils Transienten des Grundzustandsausbleichens und der transienten Absorption der freien und gebundenen OH-Streckschwingung gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Signale von $\nu(\text{OH})_B$ im Vergleich zu denen von $\nu(\text{OH})_F$ schneller abklingen. Sowohl das Ausbleichen des Grundzustands, als auch die transiente Absorption der gebundenen OH-Streckschwingung werden monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von $\tau_B = 1.2 \text{ ps}$ angepasst. Die Zeitkonstante τ_F für einen monoexponentiellen Verlauf, der die Signale der freien OH-Streckschwingung beschreibt, beträgt 8 ps . Offensichtlich verkürzt die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke die Schwingungslebensdauer.

Abbildung 5.12 zeigt 2D-IR-Spektren von DHN in CDCl_3 zu Wartezeiten $t_2 = 0.4 \text{ ps}$, 1.0 ps , 1.6 ps und 5.0 ps . Der graue Balken markiert die Absorption des Lösungsmittels. Auf der Diagonalen ($\nu_{\text{probe}} = \nu_{\text{pump}}$) ist das Grundzustandsausbleichen/stimulierte Emission der beiden fundamentalen Übergänge der freien und gebundenen OH-Streckschwingung durch die zwei ausgeprägten negativen Signale zu erkennen. Gleichzeitig erkennt man auch, dass bereits zu frühen Wartezeiten $t_2 = 0.4 \text{ ps}$ schwache Kreuzsignale bei $(3450, 3585)$ und $(3585, 3450)$ vorhanden sind, was einen gemeinsamen Grundzustand der beiden Schwingungen und damit eine Kopplung impliziert. Die Kreuzsignale zu frühen Wartezeiten t_2 sind bei DHN nicht so stark ausgeprägt wie bei Anilin. Erst zu späteren Wartezeiten $t_2 = 5.0 \text{ ps}$, erscheinen sie deutlicher²⁴. Daher ist festzuhalten, dass die Kopplung von $\nu(\text{OH})_B$ und $\nu(\text{OH})_F$ in DHN zwar vorhanden ist, sie jedoch schwächer als die von $\nu(\text{NH})_A$ und $\nu(\text{NH})_S$ ist.

Positive Signale, die den transienten Absorptionen von $\nu(\text{OH})_F$ und $\nu(\text{OH})_B$ entsprechen, sind in den 2D-IR-Spektren bei $(3395, 3585)$ und um $(3220, 3450)$ enthalten. Diese Lage der Signale ist schon in den 1D-Spektren prognostiziert worden, auch die Anharmonizitäten stimmen mit den dort Gefundenen überein ($\Delta_F = 190 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_B = 230 \text{ cm}^{-1}$). In den Kontur-Diagrammen können keine Signale gefunden werden, die einem Übergang aus dem jeweils ersten angeregten Zustand in den Kombinations-ton entsprechen würden. Mit der zuvor festgehaltenen Beobachtung einer schwachen Kopplung lässt sich die Abwesenheit der Nicht-Diagonal-Kreuzsignale wie folgt erklä-

²⁴Das deutlichere Erscheinen der Kreuzsignale zu späteren Wartezeiten ist nicht gleichbedeutend mit einem Anwachsen des Signals, da die Spektren jeweils auf das maximale Signal normiert sind.

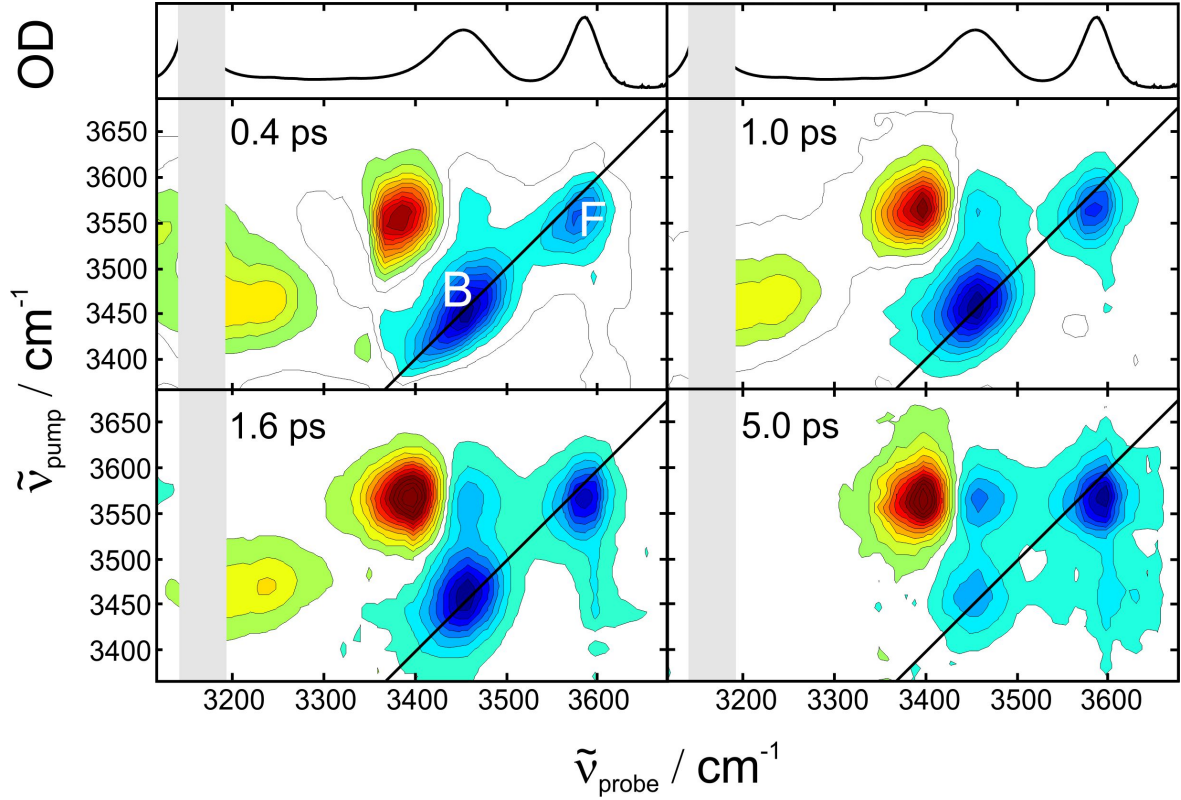


Abbildung 5.12: 2D-IR-Spektren von DHN in CDCl_3 bei Zimmertemperatur zu den Wartezeiten $t_2 = 0.4 \text{ ps}$, 1.0 ps , 1.6 ps und 5.0 ps . Der graue Balken entspricht der CDCl_3 Absorption. Oberhalb der Kontur-Diagramme sind die linearen FTIR-Spektren der Probe gezeigt.

ren: Sind zwei Oszillatoren schwach gekoppelt, so bestimmt sich die Nicht-Diagonal-Anharmonizität Δ_{BF} nach [24, 149] zu

$$\Delta_{\text{BF}} = -4\Delta_{\text{D}} \frac{\beta^2}{(\nu(\text{OH})_{\text{F}} - \nu(\text{OH})_{\text{B}})^2}, \quad (5.1)$$

wobei angenommen wird, dass die Diagonal-Anharmonizitäten Δ_{B} und Δ_{F} näherungsweise identisch sind ($\Delta_{\text{D}} \approx \Delta_{\text{B}} \approx \Delta_{\text{F}}$). Da β bei einer schwachen Kopplung in der Regel kleiner ist als die Linienbreite der Nicht-Diagonal-Übergänge, wird die Intensität der Kreuzsignale verringert, weil sich positive und negative Beiträge überlagern und sich gegenseitig auslöschen. Anhand der experimentellen Daten lässt sich ein Term-schemata erstellen, welches in Abbildung 5.13b gezeigt ist. Die vier Übergänge, die in den 2D-Spektren beobachtet werden, sind mit durchgezogenen Pfeilen gekennzeichnet ($\nu = 0 \rightarrow 1$, $\nu = 1 \rightarrow 2$ für jeden Oszillator). Die Anregung aus dem jeweils ersten angeregten Zustand in den Kombinationston $|^{\text{B}}1^{\text{F}}1\rangle$ ist nicht zu erkennen, sondern lässt sich nur vermuten. Daher sind die zugehörigen Pfeile in Abbildung 5.13b gestrichelt gezeichnet.

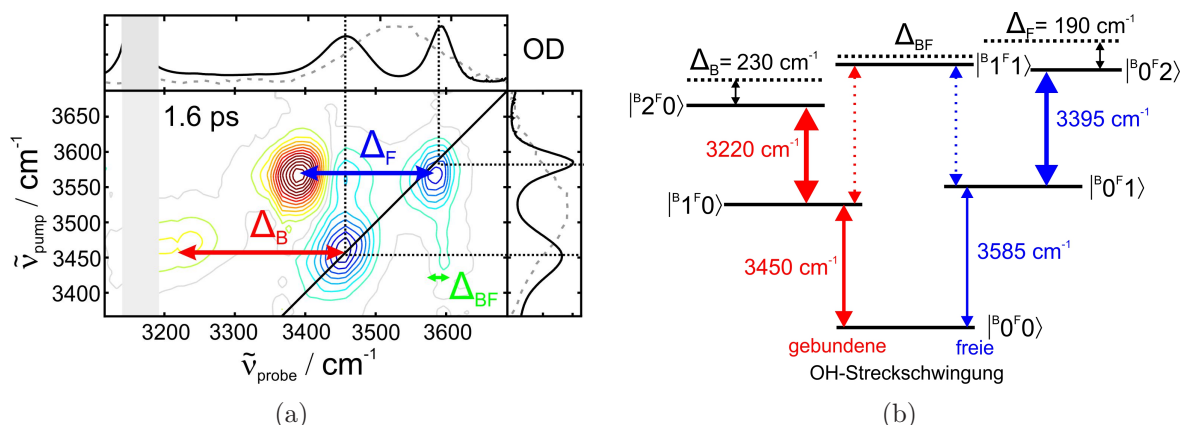


Abbildung 5.13: (a) 2D-IR-Spektrum von DHN in CDCl_3 bei einer Wartezeit $t_2 = 1.6$ ps. Anharmonische Verschiebungen Δ sind mit Pfeilen gekennzeichnet. FTIR-Spektren sind zur Orientierung eingezeichnet (Pumpimpuls in grau gestrichelt). (b) Termschema von DHN anhand der experimentellen Daten.

5.2.1 Theoretische Analyse

Für DHN wird, ebenso wie für Anilin, eine Strukturoptimierung durch ORCA auf dem Level DFT/B3LYP/6-311++G**/COSMO umgesetzt. Als Lösungsmittel wird CDCl_3 simuliert. Abbildung 5.14a zeigt verschiedene Strukturen A, B, C und D und die optimierte Struktur von DHN bei $\Theta = \phi = 0^\circ$. Die Winkel Θ und ϕ sind dabei jeweils die Torsionswinkel bezüglich der Atome H2-O2-C8-C9 bzw. H1-O1-C1-C2. DHN ist in dieser Geometrie völlig planar. Die schwarze, gestrichelte Linie stellt die Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen H2 und O1 dar. Sie hat eine Länge von 1.785 Å. Der Winkel O2-H2...O1 beträgt 142° . Die Rechnung bestätigt die Werte, die bereits aus der Literatur bekannt sind [150,151]. Abbildung 5.14b zeigt die Potentialoberfläche von DHN entlang der beiden Torsionswinkel Θ und ϕ . Ein globales Minimum findet sich um $\Theta = \phi = 0^\circ$, wo auch die optimierte Struktur aus Abbildung 5.14a liegt (Struktur A). Für Struktur B bei $\Theta = \phi = 180^\circ$ ergibt sich ebenfalls das globale Minimum, da A und B spiegelsymmetrisch sind. Energetisch höher, mit etwa 2500 cm^{-1} über dem globalen Minimum, findet sich ein lokales Minimum bei $\Theta = 0^\circ$ und $\phi = 180^\circ$. Diese Geometrie entspricht der Struktur C, bei der sich keine Wasserstoffbrücke ausbildet und es somit zwei freie Hydroxylgruppen gibt. Energetisch am ungünstigsten liegt D, wo beide OH-Gruppen zueinander zeigen.

Analog zu dem ausführlich für Anilin beschriebenen Verfahren wird zunächst eine Potentialoberfläche für die Auslenkungen r_1 und r_2 der beiden Wasserstoffatome H1 und H2, in je 32 Schritten in einem Bereich von -0.2 Å bis $+0.2 \text{ Å}$ um die Gleichgewichts-

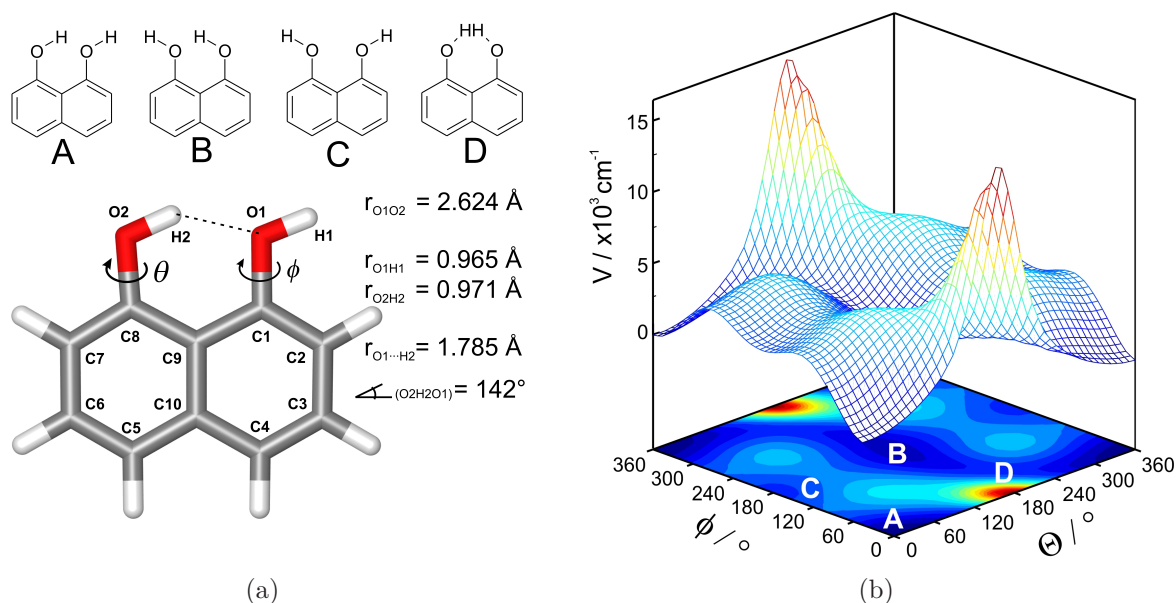


Abbildung 5.14: (a) Strukturen von 1,8-Dihydroxynaphthalin und quantenchemisch optimierte Struktur von DHN in CDCl_3 (B3LYP) mit $\Theta = \phi = 0^\circ$. (b) 3D-Potentialoberfläche entlang der beiden Torsionswinkel Θ und ϕ , jeweils von 0° bis 360° . Die Lagen der in (a) gezeigten Strukturen sind im Potential eingezeichnet.

lage, erstellt. Diese PES ist in Abbildung 5.15 zwei- und dreidimensional dargestellt. Bei Anilin ist die PES entlang der Diagonalen spiegelsymmetrisch, wie es in Abbildung 5.6a dargestellt ist, da es sich um zwei entartete Zustände handelt. Es ergeben sich nahezu identische quadratische Kraftkonstanten f_{11} und f_{22} . Bei DHN befinden sich die beiden Wasserstoffatome, deren Auslenkung aus der Gleichgewichtslage zum in Abbildung 5.15 dargestellten Potential führt, in verschiedenen chemischen Umgebungen. Während H1 frei mit dem Lösungsmittel interagieren kann, ist H2 in eine Wasserstoffbrücke mit O1 involviert. Die Spiegelsymmetrie entlang der Diagonalen ist in Abbildung 5.15a nicht mehr gegeben. Es ergeben sich unterschiedliche quadratische Kraftkonstanten, was auch zu unterschiedlichen fundamentalen Frequenzen für die freie und die gebundene OH-Streckschwingung führt. Eine Anpassung der PES, nach dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Verfahren, liefert alle Kraftkonstanten f^n . Daraus lassen sich die für das Aufstellen der Hamiltonmatrix mit Leiteroperatoren notwendigen Werte für die anharmonischen Koeffizienten g^n berechnen, die in Tabelle 5.5 angegeben sind. Durch die Abwesenheit von kinetischer Kopplung ist γ'_{12} null. Der Kopplungsparameter ϕ_{12} , und damit die Gesamtkopplung β , ergibt sich zu -9.6 cm^{-1} . Diese Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden OH-Streckschwingungen ist im Vergleich zu der Kopplung von 55.1 cm^{-1} der NH-Streckschwingungen in Anilin klein. Die

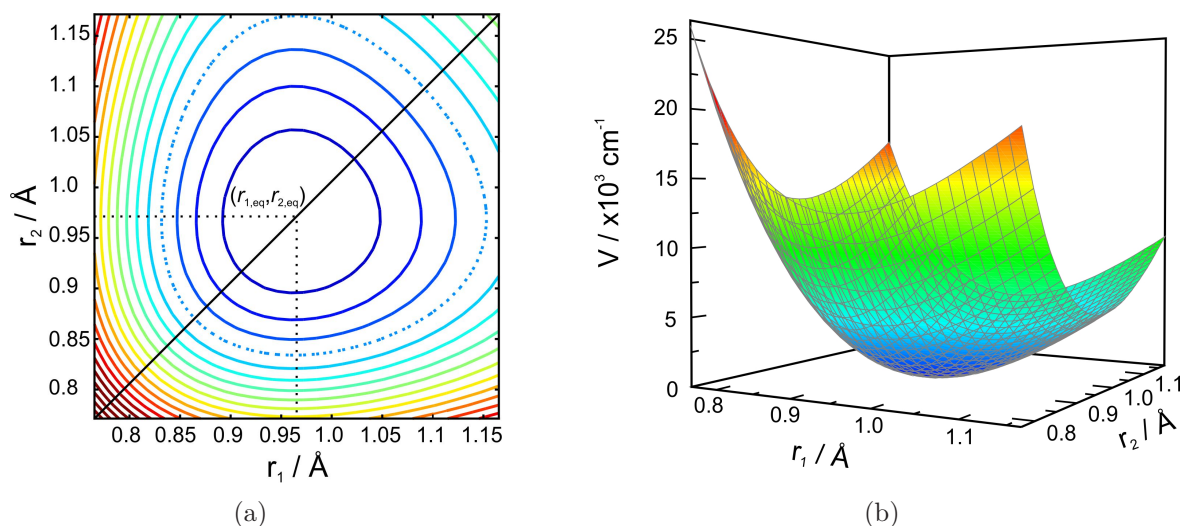


Abbildung 5.15: (a) 2D-Darstellung der PES von DHN entlang der Auslenkung der beiden Wasserstoffatome. Man erkennt hier eine Asymmetrie des Potentials, was zu unterschiedlichen fundamentalen Frequenzen führt. Zur besseren Kenntlichkeit ist dafür eine Konturlinie gestrichelt hervorgehoben. (b) 3D-Darstellung der PES und deren Anpassung.

OH-Streckschwingungen von DHN können daher als Lokalmode betrachtet werden. Trotzdem ist die Kopplung groß genug, um die Schwingungsanregung leicht zu delokalisieren, so dass Kreuzsignale in den 2D-Spektren sichtbar werden (Abbildung 5.12).

Der Hamiltonoperator wird nach Gleichung 2.19 in einer harmonischen Basis konstruiert. Durch Diagonalisieren der Matrix werden die Energieeigenwerte bestimmt. Dazu sind für DHN 13 Quanten, also 105 Basiszustände notwendig. Damit wird das Konvergenzkriterium erfüllt, dass sich die Energieeigenwerte um nicht mehr als 1 cm^{-1} ändern, wenn ein weiteres Quant hinzugefügt wird. Hier ist ein Skalierungsfaktor von 0.98 notwendig, um die berechneten Frequenzen den experimentell ermittelten Werten anzupassen. Die sich aus den Rechnungen ergebenden fundamentalen Frequenzen und anharmonischen Verschiebungen sind den experimentell erhaltenen Werten in Tabelle 5.6 gegenübergestellt. Die experimentell bestimmte Anharmonizität Δ_{BF} ist in Klammern aufgeführt, da sich der genaue Wert nicht ablesen lässt. Dies ist in Abschnitt 5.2 bereits erläutert. Für die Dipolmomente, die ebenfalls in Tabelle 5.6 zu finden sind, wird die Dipolmomentoberfläche, wie für Anilin beschrieben, linear angepasst.

Mit den Werten aus den Tabellen 5.6 und D.2 werden die 2D-Spektren für DHN numerisch simuliert. Für die Wartezeiten 0.4 ps und 5 ps sind die simulierten den experimentellen Spektren in Abbildung 5.16 gegenübergestellt. Auf den ersten Blick ist die Übereinstimmung der jeweiligen 2D-IR-Spektren nicht so gut wie für den Fall von Anilin. Was sofort auffällt ist, dass durch die Simulation nicht alle Signale, die in

Tabelle 5.5: Anharmonische Koeffizienten für DHN, berechnet aus den Kraftkonstanten, die aus der Anpassung an die PES erhalten wurden.

Anharmonische Koeffizienten ^a		Anharmonische Koeffizienten	
ν_1	3833.2	g_{1111}	408.39
ν_2	3708.8	g_{2222}	421.56
γ'_{12}	0	g_{11111}	-192.3
ϕ_{12}	-9.6	g_{22222}	-199.3
g_{111} ^b	-917.4	g_{111111}	61.6
g_{222}	-949.3	g_{222222}	60.6

^a in cm^{-1} ^b $g_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)} = \hbar^n / [(2m_{s_1} \omega_{s_1} 2m_{s_2} \omega_{s_2} \dots 2m_{s_n} \omega_{s_n})]^{1/2} f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ **Tabelle 5.6:** Experimentell bestimmte und theoretisch erhaltene fundamentale Frequenzen und anharmonische Verschiebungen (jeweils in cm^{-1}), sowie Übergangsdipolmomente für DHN (OH-Streckschwingung B: gebunden und F: frei).

	Experiment	B3LYP	DMS ^a
ν_{B01} ^b	3450	3435	1.00
ν_{F01}	3585	3595	0.70
ν_{B12}	3220	3223	1.39
ν_{F12}	3395	3439	1.31
ν_{B1BF1} ^c	-	3584	0.52
ν_{F1BF1}	-	3424	0.30
$2J$ ^d	135	160	-
Δ_{B}	230	212	-
Δ_{F}	190	156	-
Δ_{BF}	(≤ 10)	11	-
Δ_{tot} ^e	430	379	-

^a Normiert auf das Übergangsdipolmoment für den Übergang von $|\text{B0F0}\rangle$ nach $|\text{B1F0}\rangle$.^b Zu lesen als Übergang $|\text{B0F0}\rangle$ nach $|\text{B1F0}\rangle$.^c Zu lesen als Übergang $|\text{B1F0}\rangle$ nach $|\text{B1F1}\rangle$.^d $2J = \nu_{\text{F01}} - \nu_{\text{B01}}$ ^e $\Delta_{\text{tot}} = \Delta_{\text{B}} + \Delta_{\text{F}} + \Delta_{\text{BF}}$ (vergl. auch Abbildung 5.13)

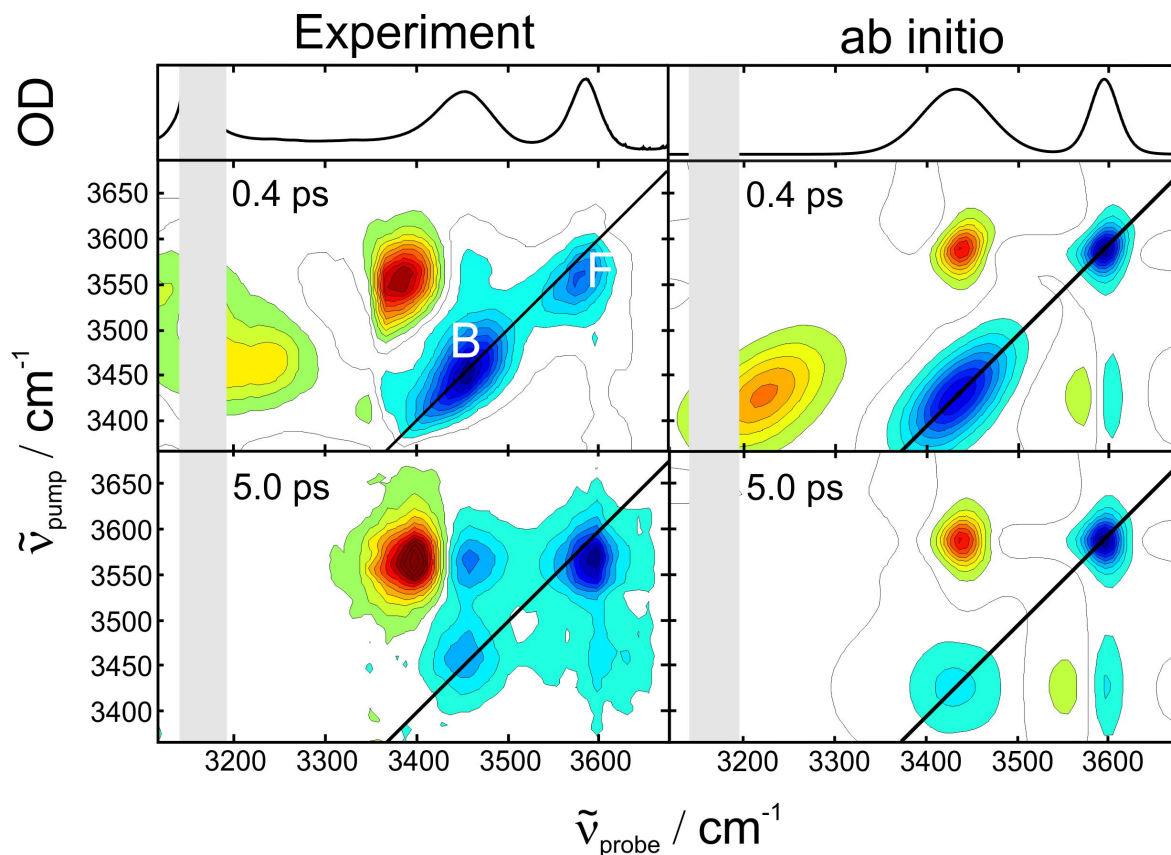


Abbildung 5.16: Experimentell erhaltene und ab initio simulierte 2D-IR-Spektren von Dihydroxynaphthalin in CDCl_3 bei Zimmertemperatur zu Wartezeiten $t_2 = 0.4$ ps und 5 ps. Der graue Balken entspricht der CDCl_3 -Absorption. Oberhalb der Kontur-Diagramme sind jeweils das experimentelle FTIR-Spektrum und das simulierte Absorptionsspektrum gezeigt.

den Experimenten erhalten wurden, dargestellt werden. So bleibt das Kreuzsignal bei $(3435, 3595)$, welches dem Ausbleichen des gemeinsamen Grundzustands der beiden Moden zugeordnet wird, verborgen. Dieser Sachverhalt resultiert aus dem hier ungünstigen Verhältnis der Überschätzung des Aufspaltens $2J$ und der Anharmonizität Δ_F . Wie für Anilin bereits beschrieben, und für DHN aus Tabelle 5.6 ersichtlich, wird das ab initio berechnete $2J$ auch hier um etwa den Faktor 1.2 gegenüber dem experimentell ermittelten Wert überschätzt, wohingegen die berechnete Anharmonizität Δ_F unterschätzt wird. In diesem speziellen Fall treffen damit die beiden Signale, transiente Absorption des freien OH-Oszillators und das erwartete Kreuzsignal bei $(3435, 3595)$, zusammen. Dadurch wird zusätzlich die Intensität der transienten Absorption herabgesetzt, da letztere positiv und das Kreuzsignal negativ ist. Damit erklärt sich, warum die transiente Absorption in den Simulationen im Vergleich zum Experiment ein weniger intensives Signal besitzt. Das Kreuzsignal kann durch die auslaufende Konturlinie

bei einer Pumpfrequenz um 3595 cm^{-1} erahnt werden.

Des Weiteren ergibt sich aus dem Vergleich der experimentell ermittelten und der simulierten 2D-Spektren, dass die Anharmonizität Δ_{BF} durch die Theorie zu groß vorhergesagt wird. Für die gemessenen Spektren ist Δ_{BF} so gering, dass die transiente Absorption in den Kombinationston nicht aufgelöst werden kann. Das Auflösungsvermögen des MCT-Arrays im Zusammenhang mit dem verwendeten Monochromator und dem Gitter beträgt im OH-Streckschwingungsbereich etwa 10 cm^{-1} (siehe Abschnitt 3). Daher kann Δ_{BF} auf unter 10 cm^{-1} angenähert werden. Anhand von Gleichung 5.1 und mit einer berechneten Kopplung von $\beta = -9.6\text{ cm}^{-1}$ kann Δ_{BF} auf 4.5 cm^{-1} abgeschätzt werden. Die ab initio Berechnung liefert für Δ_{BF} 11 cm^{-1} . In den simulierten Spektren ist die transiente Absorption des ersten angeregten Zustands der gebundenen OH-Oszillation in den Kombinationston bei (3570, 3435) teilweise sichtbar. Auch hier heben sich dieses positive Signal und das negative Signal des Kreuzsignals auf, weshalb beide unvollständig ausgeprägt erscheinen.

Der Unterschied zwischen den Lebensdauern des ersten angeregten Zustands von gebundener und freier OH-Oszillation ist in den Simulationen sehr gut sichtbar, da nach einer Wartezeit von 5 ps die transiente Absorption des gebundenen OHs bereits vollständig abgeklungen ist, wie es durch das Experiment bestätigt wird.

Eine Gegenüberstellung der experimentell und theoretisch erhaltenen Frequenzen für die Übergänge, das Aufspalten der beiden Moden und die Anharmonizitäten ist aus Tabelle 5.6 ersichtlich. Die Gesamtanharmonizität Δ_{tot} kann für DHN im Fall der Experimente nur abgeschätzt werden, da Δ_{BF} experimentell nicht bestimmt werden kann. Trotzdem ergibt sich der gleiche Trend, der auch für Anilin bereits beobachtet wurde. Das berechnete Aufspalten der beiden Moden, gekennzeichnet durch $2J$, wird um den Faktor 1.2 überschätzt. Die Gesamtanharmonizität Δ_{tot} wird, unter der Annahme von $\Delta_{\text{BF}} = 10\text{ cm}^{-1}$, mit dem Faktor 0.88 als zu gering berechnet.

Nach dem Vergleich von Experiment und Theorie für DHN stellt man fest, dass sich auch das Missverhältnis von Theorie und Experiment ergibt wie es für Anilin bereits beschrieben wurde und in anderen Arbeiten ebenfalls beobachtet wurde [30, 76]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die theoretischen Abweichungen nicht speziell für ein Molekül vorliegen, sondern vielmehr methodisch begründet sind. Bei Berechnungen von anharmonischen Konstanten mit Hilfe von DFT wurden von Sinnokrot und Mitarbeitern [152] für zweiatomige Moleküle wie N_2 oder CO Abweichungen von etwa $\pm 30\%$ im Vergleich zu Experimenten gefunden. Speziell für das in dieser Arbeit verwendete Funktional B3LYP mit verschiedenen Basissätzen wurde dort eine Abweichung von -5% bis -10% gefunden. Diese Werte sind im Einklang mit den hier gefundenen Unterschieden für experimentelle und berechnete Anharmonizitäten.

5.3 Fazit

Ziel der in dem vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnisse und Analysen war es, Experiment und Theorie zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden zunächst 1D- und 2D-IR-Experimente an Anilin und 1,8-Dihydroxynaphthalin durchgeführt, die beide als Modellsysteme für unterschiedliche Kopplungsstärken herangezogen wurden. Die Kopplung eines Systems bestimmt sich additiv aus einem kinetischen und einem potentiellen Term. Die symmetrische und die asymmetrische NH-Streckschwingung von Anilin sind stark gekoppelt, da dort beide Kopplungsformen auftreten. Die kinetische Kopplung entsteht durch die kovalente Bindung zweier Wasserstoffatome am gleichen Stickstoffatom. Die durch eine Wasserstoffbrücke entstehende freie und gebundene OH-Streckschwingung von DHN weist nur eine schwache Kopplung auf. In diesem System fehlt der kinetische Kopplungsterm komplett, da die an den Schwingungen beteiligten Wasserstoffatome über mehr als ein Atom miteinander verbunden sind. Eine kinetische Kopplung spielt dann keine Rolle mehr.

Die Theorie ist in der Lage, die Experimente zu beschreiben. Jedoch muss ganz klar auf Grenzen der Berechnungen hingewiesen werden. Zum einen sind weiterhin Skalierungsfaktoren notwendig, um die berechneten den gemessenen Frequenzen anzupassen. Zum anderen wird systematisch die Aufspaltung der jeweiligen Moden zu groß berechnet, während die Anharmonizitäten zu gering bestimmt werden. Beobachtungen dieser Art sind auch aus der Literatur bekannt [30, 76]. Das schließt eine Spezifität der hier untersuchten Moleküle aus. Vielmehr ist die theoretische Methode, mit dem hier verwendeten Funktional B3LYP und einem triple- ζ -Basissatz, nicht exakt genug, um ausreichend gute Ergebnisse zu erzielen. Im Fall von DHN fallen Über- und Unterschätzung von Aufspaltung und Anharmonizitäten so ungünstig zusammen, dass bei Betrachtung der simulierten Spektren auf den ersten Blick eine enorme Diskrepanz zu den experimentellen Spektren erscheint. Dort wird der Eindruck vermittelt, dass nicht alle Signale dargestellt werden können. Bei genauerer Untersuchung der berechneten Frequenzen wird jedoch klar, dass alle Übergänge berechnet werden und dass die Werte die gleichen Fehler wie die Berechnungen für Anilin aufweisen. Das bedeutet, dass sich die anfangs als kompliziert deklarierte Kopplungsform von DHN über die Wasserstoffbrücke mit den anharmonischen Berechnungen gleichermaßen gut beschreiben lässt wie die intuitive Kopplung der beiden Moden des Anilins.

Anhand der hier vorgestellten Daten ist die Theorie nicht in der Lage, das Experiment vollständig zu ersetzen. Sie bietet eine gute Abschätzung der 2D-IR-Spektren, die sich mit größerem Rechenaufwand sicherlich verbessern lassen. Allerdings bleibt die Frage, ob die höheren Kosten von möglicherweise exakteren Ergebnissen gerechtfertigt werden, wenn lediglich eine Vorhersage der Spektren getroffen werden soll.

6 Zusammenfassung

Untersuchungen an Modellsystemen von Wirt-Gast-Komplexen bilden die Grundlage für pharmazeutisch-technische Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Medikamentensynthese [8]. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe von ultraschneller zweidimensionaler Infrarotspektroskopie (2D-IR) [24] die Dynamik zyklischer und azyklischer Polyether in nicht-kovalent gebundenen Komplexen mit Wasser als Prototypen für die supramolekulare Chemie untersucht [1–4, 9]. Dadurch konnten Prozesse wie die molekulare Erkennung oder die strukturelle Flexibilität des Wirtmoleküls und der damit einhergehende Mechanismus des „induced-fit“ näher beleuchtet werden, welcher die strukturelle Anpassung des Wirtmoleküls bei der Bindung eines spezifischen Substrats beschreibt [6, 7].

Aus der Literatur ist bekannt, dass die kleinsten Kronenether, 6-Krone-2 und 9-Krone-3, im Komplex mit Wasser Monodentate ausbilden [99]. Für die Ausbildung eines Bidentats wäre eine Verbrückung des Wassermoleküls mit zwei benachbarten Ethersauerstoffatomen nötig, was energetisch ungünstig ist. Weiterhin ist bekannt, dass Wasser komplexiert auf dem Kronenether mit sechs Sauerstoffatomen, 18-Krone-6, zusätzlich zu den Monodentaten auch Bidentate ausbildet. Die Kronenether mit vier (12-Krone-4) bzw. fünf (15-Krone-5) Sauerstoffatomen wurden bisher noch nicht im Komplex mit Wasser untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde die Lücke geschlossen und es wurde zum ersten Mal ein Vergleich zwischen unterschiedlich flexiblen Makrozyklen als Wirt mit dem gleichen Gastmolekül dargestellt: Die Größe des Wirts beeinflusst die Bindungsmotive des Gastes.

Die Hydroxylstreckschwingungen von Wasser wurden als molekulare Sonde eingesetzt, um die strukturelle Dynamik der supramolekularen Komplexe zu untersuchen [12–14]. 12-Krone-4 war nur in der Lage, Wasser als Monodentat durch eine Wasserstoffbrücke zu binden. Wurde die Flexibilität des Wirtmoleküls erhöht, entweder durch Erweiterung der Ringgröße (15-Krone-5) oder durch Brechen einer C-C Bindung (TOE), konnte Wasser auch durch zwei Wasserstoffbrücken als Bidentat komplexiert werden. Ab einer Ringgröße der Kronenether von fünf Sauerstoffatomen können im Komplex mit Wasser Bidentate geformt werden. Ein Polyether mit vier Sauerstoffatomen ist nur in der azyklischen Form, als TOE in der Lage, Bidentate zu bilden. Diese Struktur ist

flexibler, als die zyklische von 12-Krone-4. Durch zusätzliche quantenchemische Rechnungen konnte das induced-fit-Prinzip für die untersuchten Komplexe aus Polyethern und Wasser ebenfalls bestätigt werden. Die energetisch günstigste Konformation der jeweiligen Polyether als Monohydrat-Komplexe wich teilweise von der bevorzugten unkomplexierten Struktur im energetischen Minimum ab. Zusätzlich konnte anhand der Theorie des Übergangszustands gezeigt werden, dass die Flexibilität des azyklischen Polyethers groß genug ist, um bei der Bindung eines Wassermoleküls eine Isomerisierungsreaktion auf der Pikosekunden-Zeitskala zu durchlaufen, wobei die Wasserstoffbrücken nicht gebrochen werden.

Durch das Zusammenspiel der experimentellen Erkenntnisse und der theoretischen Berechnungen im Falle der oben beschriebenen supramolekularen Komplexe wird die Rolle der Computerchemie klar. Konformationsanalysen und Frequenzberechnungen sind zu einem unverzichtbaren Standardwerkzeug der experimentellen Forschung geworden. Die bereits beschriebenen Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [28] lieferten harmonische Frequenzen, die zum Vergleich mit den experimentellen Werten durch Skalierung in fundamentale Frequenzen überführt wurden [29]. Um 2D-IR-Spektren vollständig interpretieren zu können, ist eine anharmonische Frequenzanalyse notwendig, die theoretisch bereits durch hohen Recheneinsatz realisiert werden kann. Durch solche anharmonischen Berechnungen werden Anharmonizitäten und Kopplungen zwischen einzelnen Moden berücksichtigt, die für das charakteristische Signal-Muster in 2D-IR-Spektren verantwortlich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden anharmonische Frequenzanalysen für die Modellsysteme Anilin und 1,8-Dihydroxynaphthalin (DHN) durchgeführt. Es sollte eine Aussage über die Qualität der ab initio berechneten und auf Basis von nichtlinearer Antworttheorie simulierten Spektren getroffen werden [30, 31]. Anilin bildet dabei den Ausgangspunkt für die Betrachtungen. Lässt man die Interaktion mit dem Lösungsmittel außer Acht, können in diesem System die beiden entarteten NH-Streckschwingungen isoliert, das bedeutet ohne intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen, betrachtet werden. Für Adenosin, was wie Anilin eine symmetrische und eine asymmetrische NH-Streckschwingung aufweist, konnte von Greve und Mitarbeitern eine starke Kopplung festgestellt werden [30]. Die symmetrische und die asymmetrische NH-Streckschwingung von Anilin sind laut Analysen dieser Arbeit ebenfalls stark gekoppelt: Zusätzlich zu dem potentiellen Anteil von -9.5 cm^{-1} , der einen Teil der Gesamtkopplung beschreibt, konnte ein kinetischer Anteil von -45.6 cm^{-1} identifiziert werden. Letzterer hat seinen Ursprung in der kovalenten Bindung beider Wasserstoffatome am selben Stickstoffatom. Von den beiden OH-Streckschwingungen in DHN wird die eine durch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke beeinflusst, während die zweite frei bleibt. Die

so entstehende freie und die gebundene OH-Streckschwingungsmode von DHN weisen einen weniger intuitiven Kopplungsmechanismus als Anilin auf. Ein kinetischer Anteil durfte für die Analyse nicht berücksichtigt werden, da die an den Schwingungen beteiligten Atome über mehr als ein Atom miteinander verbunden sind. Die gesamte Kopplung wurde für DHN nur durch den potentiellen Anteil von -9.6 cm^{-1} bestimmt. Während für Anilin die Schwingungsanregung aufgrund der stärkeren Kopplung über beide Moden delokalisiert ist, ist die Anregung für DHN lediglich schwach delokalisiert. Diese unterschiedliche Kopplungsstärke und Delokalisierung der Schwingungsanregung kam in den aufgenommenen 2D-IR-Spektren durch unterschiedliche Signalmuster zum Ausdruck. Während bei Anilin die Nicht-Diagonal-Anharmonizitäten größer waren als die Diagonal-Anharmonizitäten, ist dieses Verhältnis bei DHN genau umgekehrt. Die anharmonische Frequenzanalyse ist in der Lage, die spektralen Positionen der einzelnen Übergänge zu berechnen. Dennoch müssen die Ergebnisse weiterhin skaliert werden, um sie den experimentellen Werten anzupassen. Diese Skalierung beruht auf der begrenzten Genauigkeit der DFT. Auch nach der Skalierung weisen die berechneten Übergangsfrequenzen Fehler auf. So wird das Aufspalten der beiden Moden für Anilin und DHN jeweils um den Faktor 1.2 überschätzt. Dahingegen werden Anharmonizitäten etwa mit dem Faktor 0.9 zu gering berechnet.

Abschließend bleibt für die zu Beginn dieser Arbeit aufgeworfene Frage, ob die theoretische Betrachtung die experimentellen Befunde abzulösen vermag, festzuhalten, dass die Theorie sehr wohl fähig ist, gute Voraussagen zu treffen. Ersetzen kann sie das Experiment jedoch nicht. Es ist vielmehr die Kooperation beider Gebiete, die eine aussagekräftige Forschung möglich macht.

Anhang

A Simulation

Der Hamiltonoperator H in Gleichung 2.9 wird mit Hilfe von Leiteroperatoren a^\dagger und a ausgedrückt. Die Transformation von H von einer Darstellung in Impuls- und Abstandskoordinaten in eine solche mit Leiteroperatoren soll im Folgenden dargestellt werden. H aus Gleichung 2.9 ist in Gleichung A.1 noch einmal angegeben. Die Terme bis zur quadratischen Ordnung der Taylorentwicklung in den Ortskoordinaten werden durch geschweifte Klammern markiert. Für diese gekennzeichneten Terme soll die Transformation in Leiteroperatoren explizit durchgeführt werden. Die übrigen Summanden des Operators können analog transformiert werden. Die Bezeichnungen der Konstanten und Variablen entsprechen denen, die in Kapitel 2.3.2 eingeführt wurden.

$$\begin{aligned}
 H &= T + V_0 \\
 &= \underbrace{\sum_i^{3N-6} \frac{p_i^2}{2m_i}}_a + \underbrace{\sum_{ij}^{3N-6} \frac{1}{2} W_{ij} p_i p_j}_b \\
 &\quad + \underbrace{V_0}_c + \underbrace{\frac{1}{2!} \sum_{ij}^{3N-6} f_{ij} r_i r_j}_{d_1, d_2} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk}^{3N-6} f_{ijk} r_i r_j r_k \\
 &\quad + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl}^{3N-6} f_{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \frac{1}{5!} \sum_{ijklm}^{3N-6} f_{ijklm} r_i r_j r_k r_l r_m + \frac{1}{6!} \sum_{ijklmn}^{3N-6} f_{ijklmn} r_i r_j r_k r_l r_m r_n.
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Mit Hilfe der Ausdrücke für die Ortskoordinate r_i und den Impuls p_i durch a_i und a_i^\dagger

$$\begin{aligned}
 r_i &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m_i\omega_i}} (a_i^\dagger + a_i) \\
 p_i &= i\sqrt{\frac{\hbar m_i\omega_i}{2}} (a_i^\dagger - a_i),
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

können die einzelnen Terme aus Gleichung A.1 umgeformt werden. Für Term a gilt

$$a = -\frac{1}{4} \sum_i^{3N-6} \hbar\omega_i (a_i^\dagger - a_i)^2. \tag{A.3}$$

W_{ij} sind die Elemente der Wilson-Matrix, wobei $W_{ii} = \frac{1}{m_i}$, der inversen reduzierten Masse entspricht. Damit gilt

$$\begin{aligned}
 b &= \sum_{ij, i \neq j}^{3N-6} \frac{1}{2} W_{ij} \left(i \sqrt{\frac{\hbar m_i \omega_i}{2}} (a_i^\dagger - a_i) \cdot i \sqrt{\frac{\hbar m_i \omega_j}{2}} (a_j^\dagger - a_j) \right) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j}^{3N-6} \hbar \frac{1}{2} \frac{W_{ij} \sqrt{\omega_i \omega_j}}{\sqrt{W_{ii} W_{jj}}} (a_i^\dagger - a_i)(a_j^\dagger - a_j) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j}^{3N-6} \hbar \gamma'_{ij} (a_i^\dagger - a_i)(a_j^\dagger - a_j)
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Summand c in Gleichung A.1 (V_0) wird im Folgenden Null gesetzt. Für den Term d existiert eine Fallunterscheidung, für $i = j$ (d_1) bzw. für $i \neq j$ (d_2). Für d_1 ergibt sich

$$\begin{aligned}
 d_1 &= \frac{1}{2} \sum_{ij, i=j}^{3N-6} f_{ii} \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m_i \omega_i}} (a_i^\dagger + a_i) \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2m_i \omega_i}} (a_i^\dagger + a_i) \right) \\
 &= \frac{1}{4} \sum_{ij, i=j}^{3N-6} f_{ii} \cdot \frac{\hbar}{m_i \omega_i} (a_i^\dagger + a_i)^2.
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um den quadratischen Term der Taylorentwicklung des Potentials. Für eine Kraftkonstante f_{ii} gilt $f_{ii} = (\frac{\partial^2 V}{\partial r_i^2})_0$ (vergleiche Gleichung 2.10). Nach dem Hook'schen Gesetz gilt für die Frequenz einer Schwingung $\omega = \sqrt{\frac{f}{m}}$. Daher lässt sich aus der Kraftkonstanten $f_{ii} = \omega_i^2 m_i$ die Konstante g_{ii} errechnen zu

$$g_{ii} = \frac{\hbar f_{ii}}{m_i \omega_i} = \hbar \omega_i. \tag{A.6}$$

Für die Schwingungsfrequenz, in cm^{-1} , ergibt sich die Formulierung

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{f_{ii}}{m_i}}. \tag{A.7}$$

Für den Fall $i \neq j$ ergibt sich für Summand d_2

$$d_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j}^{3N-6} f_{ij} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_i \omega_i 2m_j \omega_j}} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j) \tag{A.8}$$

Setzt man in den Ausdruck $f_{ij} \sqrt{\hbar^2 / (2m_i \omega_i 2m_j \omega_j)}$ die Relation $m_i = \frac{f_{ii}}{\omega_i^2}$ ein, so erhält man den Ausdruck $\hbar \cdot f_{ij} (\sqrt{\omega_i \omega_j} / 2 \sqrt{f_{ii} f_{jj}}) =: \hbar \cdot \varphi_{ij}$.

Transformiert man alle weiteren Summanden des Hamiltonoperators aus Gleichung 2.9

analog, ergibt sich der Ausdruck 2.19.

$$\begin{aligned}
H = & -\frac{1}{4} \sum_i \hbar \omega_i (a_i^\dagger - a_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hbar \gamma'_{ij} (a_i^\dagger - a_i)(a_j^\dagger - a_j) \\
& + V_0 + \frac{1}{4} \sum_i \hbar \omega_i (a_i^\dagger + a_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} \hbar \varphi_{ij} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j) \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} g_{ijk} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k) \\
& + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} g_{ijkl} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k)(a_l^\dagger + a_l) \\
& + \frac{1}{5!} \sum_{ijklm} g_{ijklm} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k)(a_l^\dagger + a_l)(a_m^\dagger + a_m) \\
& + \frac{1}{6!} \sum_{ijklmn} g_{ijklmn} (a_i^\dagger + a_i)(a_j^\dagger + a_j)(a_k^\dagger + a_k)(a_l^\dagger + a_l)(a_m^\dagger + a_m)(a_n^\dagger + a_n).
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Eine Ausdehnung der Potentialoberfläche auf die sechste Ordnung in zwei lokalen Koordinaten $i, j = 1, 2$ ist in Gleichung A.10 dargestellt:

$$\begin{aligned}
V(r_1, r_2) = & V_0 + \frac{1}{2!} (f_{11} r_1^2 + f_{12} r_1 r_2 + f_{22} r_2^2) \\
& + \frac{1}{3!} (f_{111} r_1^3 + f_{112} r_1^2 r_2 + f_{122} r_1 r_2^2 + f_{222} r_2^3) \\
& + \frac{1}{4!} (f_{1111} r_1^4 + f_{1112} r_1^3 r_2 + f_{1122} r_1^2 r_2^2 + f_{1222} r_1 r_2^3 + f_{2222} r_2^4) \\
& + \frac{1}{5!} (f_{11111} r_1^5 + f_{11112} r_1^4 r_2 + f_{11122} r_1^3 r_2^2 + f_{11222} r_1^2 r_2^3 + f_{12222} r_1 r_2^4 + f_{22222} r_2^5) \\
& + \frac{1}{6!} (f_{111111} r_1^6 + f_{111112} r_1^5 r_2 + f_{111122} r_1^4 r_2^2 + f_{111222} r_1^3 r_2^3 \\
& + f_{112222} r_1^2 r_2^4 + f_{122222} r_1 r_2^5 + f_{222222} r_2^6).
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Es ist zu beachten, dass hier die Vorfaktoren $f^{(n)}$ nicht vollständig permutiert werden, sondern jede Kombination von i und j nur einmal vorkommt, z.B. ist $f_{2x1,1x2}^{(3)} := \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i+j+k=4}}^2 f_{i,j,k}$, also ist $f_{2x1,1x2}^{(3)} = f_{112} + f_{121} + f_{211}$. Die Vernachlässigung der bei diesem Verfahren nicht erfassten Terme wird später durch Vorfaktoren der g -Werte ausgeglichen, die der Anzahl der Permutationen von 1 und 2 entsprechen.

Dadurch wird der Hamiltonoperator zu

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{4} \left(\hbar\omega_1(a_1^\dagger - a_1)(a_1^\dagger - a_1) + \hbar\omega_2(a_2^\dagger - a_2)(a_2^\dagger - a_2) \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(\hbar\gamma'_{12}(a_1^\dagger - a_1)(a_2^\dagger - a_2) \right) \\ & + \frac{1}{4} \left(\hbar\omega_1(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) + \hbar\omega_2(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(\hbar\varphi_{12}(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2) \right) \\ & + \frac{1}{3!} \left(g_{111}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) + g_{222}(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \right. \\ & \quad \left. + 3 \cdot g_{112}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2) + 3 \cdot g_{122}(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \right) \\ & + \frac{1}{4!} \left(g_{1111}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) \right. \\ & \quad + g_{2222}(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 4 \cdot g_{1112}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 6 \cdot g_{1122}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad \left. + 4 \cdot g_{1222}(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \right) \\ & + \frac{1}{5!} \left(g_{11111}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) \right. \\ & \quad + g_{22222}(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 5 \cdot g_{11112}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 10 \cdot g_{11122}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 10 \cdot g_{11222}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad \left. + 5 \cdot g_{12222}(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \right) \\ & + \frac{1}{6!} \left(g_{111111}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) \right. \\ & \quad + g_{222222}(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 6 \cdot g_{111112}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 15 \cdot g_{111122}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 20 \cdot g_{111222}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad + 15 \cdot g_{112222}(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\ & \quad \left. + 6 \cdot g_{122222}(a_1^\dagger + a_1)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \right). \end{aligned} \tag{A.11}$$

Unter Verwendung von $|\Psi\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle$ wird die Hamiltonmatrix erstellt

$$\begin{aligned}
& \langle n'_1 | \langle n'_2 | H | n_1 \rangle | n_2 \rangle = \tag{A.12} \\
& -\frac{1}{4} \left(\omega_1 \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger - a_1) (a_1^\dagger - a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | n_2 \rangle \right) \right. \\
& + \omega_2 \left(\langle n'_2 | (a_2^\dagger - a_2) (a_2^\dagger - a_2) | n_2 \rangle \langle n'_1 | n_1 \rangle \right) \Big) \\
& + \frac{1}{2} \left(\gamma'_{12} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger - a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | (a_2^\dagger - a_2) | n_2 \rangle \right) \right) \\
& + \frac{1}{4} \left(\omega_1 \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | n_2 \rangle \right) \right. \\
& + \omega_2 \left(\langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \langle n'_1 | n_1 \rangle \right) \Big) \\
& + \frac{1}{2} \left(\varphi_{12} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \right) \right) \\
& + \frac{1}{3!} \left(g_{111} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | n_2 \rangle \right) \right. \\
& + g_{222} \left(\langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \langle n'_1 | n_1 \rangle \right) \\
& + 3 \cdot g_{112} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \right) \\
& + 3 \cdot g_{122} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \right) \Big) \\
& + \frac{1}{4!} \left(g_{1111} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | n_2 \rangle \right) \right. \\
& + g_{2222} \left(\langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \langle n'_1 | n_1 \rangle \right) \\
& + 6 \cdot g_{1112} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \right) \\
& + 4 \cdot g_{1122} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \right) \\
& + 6 \cdot g_{1222} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \right. \\
& \quad \left. \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \right) \Big) \\
& + \frac{1}{5!} \left(g_{11111} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | n_2 \rangle \right) \right. \\
& + g_{22222} \left(\langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \langle n'_1 | n_1 \rangle \right) \\
& + 5 \cdot g_{11112} \left(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 10 \cdot g_{111122} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 10 \cdot g_{112222} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 5 \cdot g_{122222} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & \frac{1}{6!} \Big(g_{11111111} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) \\
& \cdot (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \langle n'_2 | n_2 \rangle \Big) \\
+ & g_{22222222} \Big(\langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) \\
& \cdot (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \langle n'_1 | n_1 \rangle \Big) \\
+ & 6 \cdot g_{11111112} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 15 \cdot g_{11111222} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 20 \cdot g_{11112222} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 15 \cdot g_{11222222} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)(a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \\
+ & 6 \cdot g_{12222222} \Big(\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle \\
& \cdot \langle n'_2 | (a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2)(a_2^\dagger + a_2) | n_2 \rangle \Big) \Big)
\end{aligned}$$

In Gleichung A.12 ergeben sich Operatorprodukte $\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)^n | n_1 \rangle$ bis zur sechsten Potenz $n = 6$. In den folgenden Ausdrücken A.13 bis A.18 sind diese Produkte auf einen Zustand n_1 angewandt und zusammengefasst.

$$\begin{aligned} \langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1) | n_1 \rangle &= \langle n'_1 | a_1^\dagger | n_1 \rangle + \langle n'_1 | a_1 | n_1 \rangle \\ &= \langle n'_1 | \sqrt{n_1 + 1} | n_1 + 1 \rangle + \langle n'_1 | \sqrt{n_1} | n_1 - 1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)^2 | n_1 \rangle &= (a_1^\dagger + a_1) \left(\langle n'_1 | \sqrt{n_1 + 1} | n_1 + 1 \rangle + \langle n'_1 | \sqrt{n_1} | n_1 - 1 \rangle \right) \\ &= \langle n'_1 | \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_1 + 2} | n_1 + 2 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | \sqrt{n_1} \sqrt{n_1 - 1} | n_1 - 2 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (2n_1 + 1) | n_1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)^3 | n_1 \rangle &= \langle n'_1 | \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_1 + 2} \sqrt{n_1 + 3} | n_1 + 3 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | \sqrt{n_1} \sqrt{n_1 - 1} \sqrt{n_1 - 2} | n_1 - 3 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (3n_1 + 3) \sqrt{n_1 + 1} | n_1 + 1 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (3n_1) \sqrt{n_1} | n_1 - 1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)^4 | n_1 \rangle &= \langle n'_1 | \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_1 + 2} \sqrt{n_1 + 3} \sqrt{n_1 + 4} | n_1 + 4 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | \sqrt{n_1} \sqrt{n_1 - 1} \sqrt{n_1 - 2} \sqrt{n_1 - 3} | n_1 - 4 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (4n_1 + 6) \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_1 + 2} | n_1 + 2 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (4n_1 - 2) \sqrt{n_1} \sqrt{n_1 - 1} | n_1 - 2 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (6n_1^2 + 6n_1 + 3) | n_1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} \langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)^5 | n_1 \rangle &= \langle n'_1 | \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_1 + 2} \sqrt{n_1 + 3} \sqrt{n_1 + 4} \sqrt{n_1 + 5} | n_1 + 5 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | \sqrt{n_1} \sqrt{n_1 - 1} \sqrt{n_1 - 2} \sqrt{n_1 - 3} \sqrt{n_1 - 4} | n_1 - 5 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (5n_1 + 10) \sqrt{n_1 + 1} \sqrt{n_1 + 2} \sqrt{n_1 + 3} | n_1 + 3 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (5n_1 - 5) \sqrt{n_1} \sqrt{n_1 - 1} \sqrt{n_1 - 2} | n_1 - 3 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (10n_1^2 + 20n_1 + 15) \sqrt{n_1 + 1} | n_1 + 1 \rangle \\ &\quad + \langle n'_1 | (10n_1^2 + 5) \sqrt{n_1} | n_1 - 1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned}\langle n'_1 | (a_1^\dagger + a_1)^6 | n_1 \rangle = & \langle n'_1 | \sqrt{n_1+1}\sqrt{n_1+2}\sqrt{n_1+3}\sqrt{n_1+4}\sqrt{n_1+5}\sqrt{n_1+6} | n_1+6 \rangle \\ & + \langle n'_1 | \sqrt{n_1}\sqrt{n_1-1}\sqrt{n_1-2}\sqrt{n_1-3}\sqrt{n_1-4}\sqrt{n_1-5} | n_1-6 \rangle \\ & + \langle n'_1 | (6n_1+15)\sqrt{n_1+1}\sqrt{n_1+2}\sqrt{n_1+3}\sqrt{n_1+4} | n_1+4 \rangle \\ & + \langle n'_1 | (6n_1-9)\sqrt{n_1}\sqrt{n_1-1}\sqrt{n_1-2}\sqrt{n_1-3} | n_1-4 \rangle \\ & + \langle n'_1 | (15n_1^2+45n_1+45)\sqrt{n_1+1}\sqrt{n_1+2} | n_1+2 \rangle \\ & + \langle n'_1 | (15n_1^2-15n_1+15)\sqrt{n_1}\sqrt{n_1-1} | n_1-2 \rangle \\ & + \langle n'_1 | (20n_1^3+30n_1^2+40n_1+15) | n_1 \rangle\end{aligned}\tag{A.18}$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke, die keine Operatoren mehr enthalten, lässt sich die Hamiltonmatrix A.12 in ein geeignetes Programm (z.B. Matlab) implementieren und im Weiteren diagonalisieren, um die Energieeigenwerte zu erhalten.

B Justage des 2D Experiments mit Mach-Zehnder-Interferometer

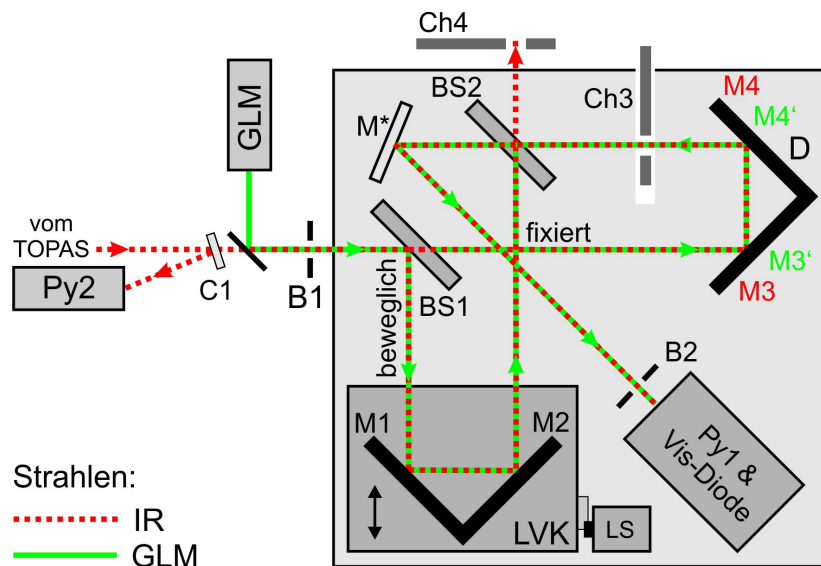


Abbildung B.1: Schematischer Aufbau des Mach-Zehnder-Interferometers.

Um das 2D-Experiment mit dem Mach-Zehnder-Interferometer durchführen zu können, müssen mehrere Justageschritte vorgenommen werden. Zur Nachvollziehbarkeit ist in Abbildung B.1 noch einmal der Aufbau des Mach-Zehnder Interferometers gezeigt. Die Abkürzungen im Text beziehen sich auf diese Abbildung.

Räumlicher Überlapp Der infrarote Strahl wird mit einem Helium-Neon-Laser überlagert, um dann weiterhin auf den sichtbaren HeNe-Strahl justieren zu können. Der rote Strahl sowie der des grünen Lasermoduls werden zunächst auf je eine Blende (B1) gelegt. Beide Strahlen treffen dann auf die reflektierende Seite ihrer jeweiligen Strahlteiler (BS1) und werden in einen beweglichen und einen fixierten Arm aufgespalten. Im beweglichen Arm nach dem Strahlteiler ist darauf zu achten, dass beide Strahlen horizontal perfekt übereinander liegen. Gegebenenfalls muss dafür der ansteuerbare Linearversteller LVK ausgebaut werden, um beide Strahlen im Fernfeld beobachten zu können. Mit dem Halter der Strahlteiler wird der rote Strahl in der Höhe und Seite auf

Position gebracht. Sollte der grüne Strahl abweichen, kann mit drei kleinen Schrauben am oberen Strahlteiler eine leichte Korrektur vorgenommen werden²⁵. Ist die Bühne wieder eingebaut, treffen der bewegliche und der fixierte Arm auf der reflektierenden Seite der zweiten Strahlteiler (BS2) wieder zusammen. Jetzt müssen jeweils die roten und die grünen Arme räumlich überlagert werden. Dies geschieht mit den Spiegeln M3, M3', M4 und M4'. Die Prozedur ist für den roten und den grünen Strahl die gleiche. Zunächst wird eine Karte vor den Spiegel M* gestellt und die Punkte beider Arme mit Hilfe der Spiegel M3 (M3') zur Deckung gebracht. Dann wird die Karte vor die Blende B2 gestellt und man bringt beide Punkte ebenfalls zur Deckung, diesmal mit M4 (M4'). Diesen Prozess wiederholt man iterativ so lange bis beide Punkte an beiden Positionen übereinander liegen. Mit Hilfe von Spiegel M* legt man dann beide Strahlen auf Blende B2, sodass sie den jeweiligen Detektor treffen.

Zeitlicher Überlapp Im Gegensatz zum gepulsten IR-Licht muss für ein Interferogramm des GLM kein zeitlicher Überlapp gesucht werden. Ist man sich sicher, einen räumlichen Überlapp der beiden IR-Arme gefunden zu haben, kann mit Hilfe des manuell einstellbaren Verstellwegs D der zeitliche Überlapp gesucht werden. Die Position des Verstellwegs D ist so einzustellen, dass sich der Puls des fixierten Arms zeitlich vor dem Puls des beweglichen Arms befindet. Dies ist notwendig, da sich der LVK im Experiment so bewegt, dass sich die Laufstrecke des beweglichen Arms verkürzt. Damit ist sichergestellt, dass sich beide Pulse zeitlich überlagern, wenn sich der LVK bewegt. Ein dadurch erzeugter Vorlauf des Interferogramms ist für die durchzuführende Fourier-Transformation erforderlich. Es hat sich gezeigt, dass ein Vorlauf von etwa 0.35 mm (entspricht etwa 700 bis 800 Bins) ausreichend ist. Zusätzlich ist eine Lichtschranke LS am LVK angebracht, durch deren Schalten die Datenaufnahme gestartet wird. Die Lichtschranke ist so zu justieren, dass sie nach einem Verstellweg von etwa 0.2 mm des LVL schaltet. Der Schaltvorgang der Lichtschranke wird durch eine Hysterese beschrieben. Das bedeutet, dass der Lichtpegel für Ein- bzw. Ausschaltvorgang nicht der gleiche ist. Mit einer Vorlauf-Strecke von 0.2 mm ist sichergestellt, dass die Lichtschranke auch beim Zurückfahren des LVK wieder ausschaltet.

Stabilität Sind sowohl das Interferogramm des grünen Lasermoduls als auch das der IR-Pulse gefunden, kann es mit Hilfe von Spiegel M4 bzw. M4* bei kontinuierlicher Betrachtung (am Oszilloskop oder PC) die jeweilige Modulation vergrößert werden. Danach muss ein zweiter pyroelektrischer Detektor (Py2), der als Referenz-Detektor

²⁵Der Mechanismus basiert auf einem, in den Halter des BS1 eingebauten, Kunststoffring, dessen Druck auf BS1 mit Hilfe der drei Schrauben verändert werden kann.

dient, ausgeleuchtet werden. Dazu wird eine Calcium-Fluorid-Platte (C1) so in den Strahlengang vor dem Mach-Zehnder-Interferometer einjustiert, dass der Reflex der Rückseite auf den Py2 fällt. Gegebenenfalls muss das Licht vor dem Detektor abgeschwächt werden.

Pump-Probe-Überlapp Für das 2D-Experiment mit dem Mach-Zehnder-Interferometer muss der Pump-Probe-Überlapp für beide Pumppulse optimiert werden. Dazu ist ein weiterer Chopper (Ch4) im Experiment eingebaut, der hinter dem Ausgang der Mach-Zehnder-Interferometers angebracht ist. Läuft dieser Chopper, ist zunächst der fixierte Arm des Interferometers zuzuhalten und mit dem letzten Spiegel vor der Probe (S_{PP} in Abbildung 3.1) auf maximales Pump-Probe-Signal zu justieren. Im zweiten Schritt wird der bewegliche Arm blockiert und das Pump-Probe-Signal mit Spiegel M4 optimiert. Bei zwei maximalen Pump-Probe-Signalen ist sichergestellt, dass beide Arme räumlich überlagern. In diesem Fall ist auch eine maximale Modulation des Interferogramms der beiden Pumppulse am pyroelektrischen Detektor zu erwarten.

C Geometrieoptimierte Polyether-Monohydrate

Auf den folgenden Seiten sind alle geometrieoptimierten Strukturen von 12K4-, 15K5- und TOE-Monohydrat, die in Tabellen 4.2, 4.3 und 4.4 aufgelistet sind, dargestellt. Die Sauerstoffatome aller Polyether werden von links nach rechts, das bedeutet für die zyklischen Ether im Uhrzeigersinn, durchnummeriert. Für 12K4 und 15K5 erfolgt die Bindung des Wassers per Konvention immer am ersten Sauerstoffatom, welches in den Abbildungen C.1 und C.2 nach unten links ausgerichtet ist. Der azyklische Ether kann Monodentate am ersten oder am zweiten Sauerstoffatom ausbilden, Bidentate verbrücken immer das erste und das dritte Sauerstoffatom. Die beschriebene Nomenklatur ist für das erste Konformer jeder Abbildung noch einmal verdeutlicht.

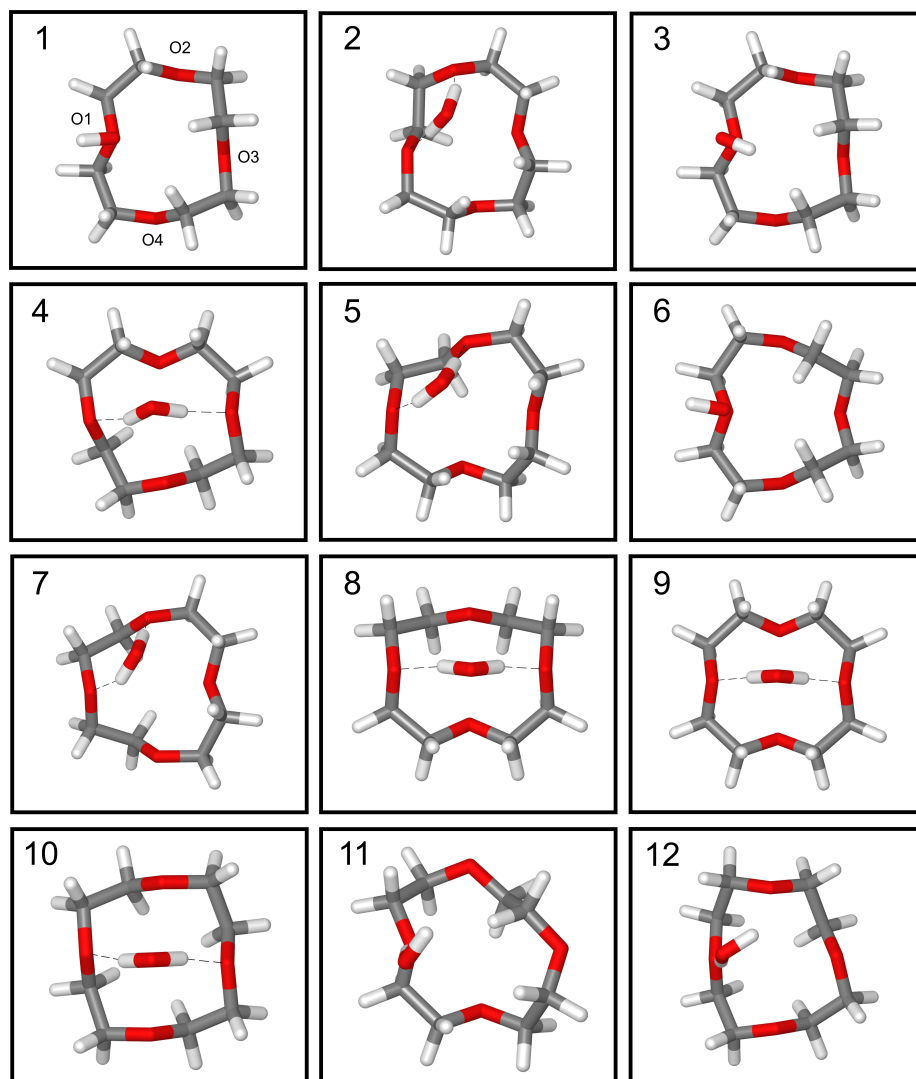


Abbildung C.1: 12K4-Monohydrat, geometrieoptimiert bei DFT/BP86/TZVPP/TZV-J. Als Lösungsmittel wird CCl_4 durch COSMO simuliert. Nummerierung entspricht Tabelle 4.2

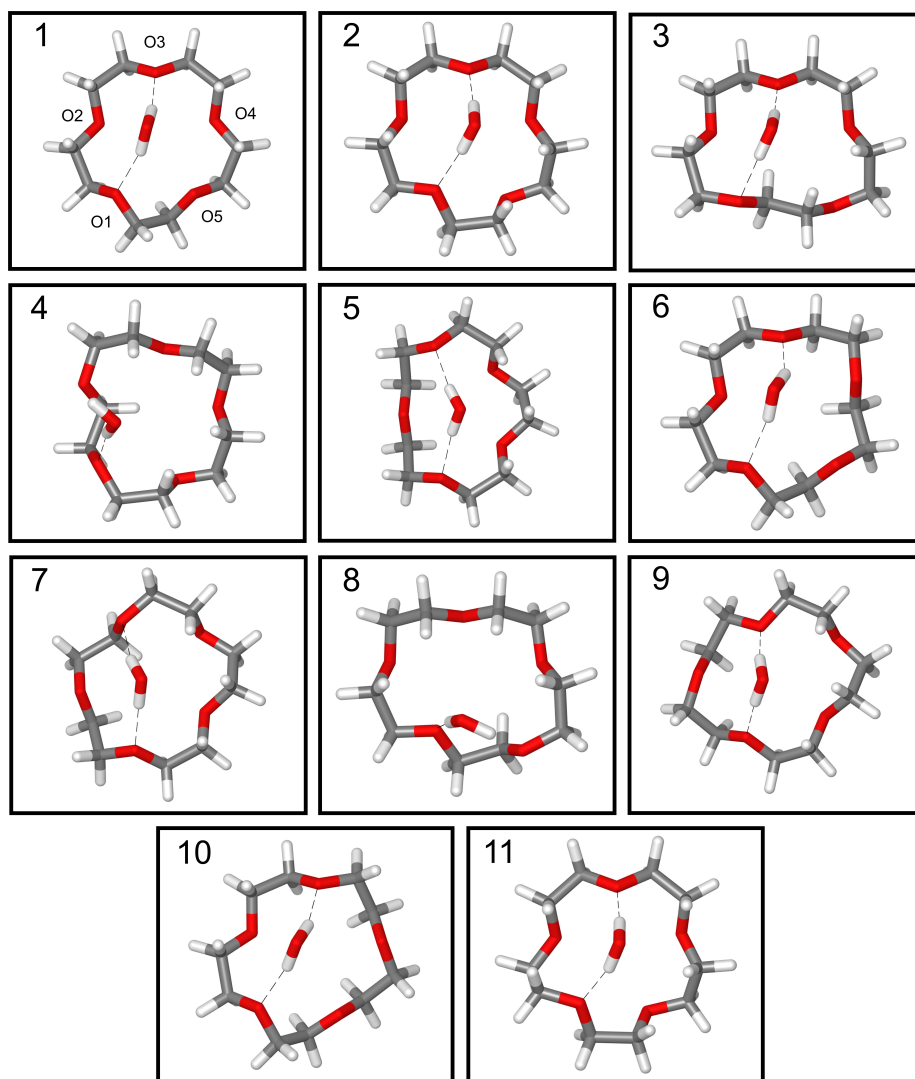


Abbildung C.2: 15K5-Monohydrat, geometrieoptimiert bei DFT/BP86/TZVPP/TZV-J. Als Lösungsmittel wird CCl_4 durch COSMO simuliert. Nummerierung entspricht Tabelle 4.3

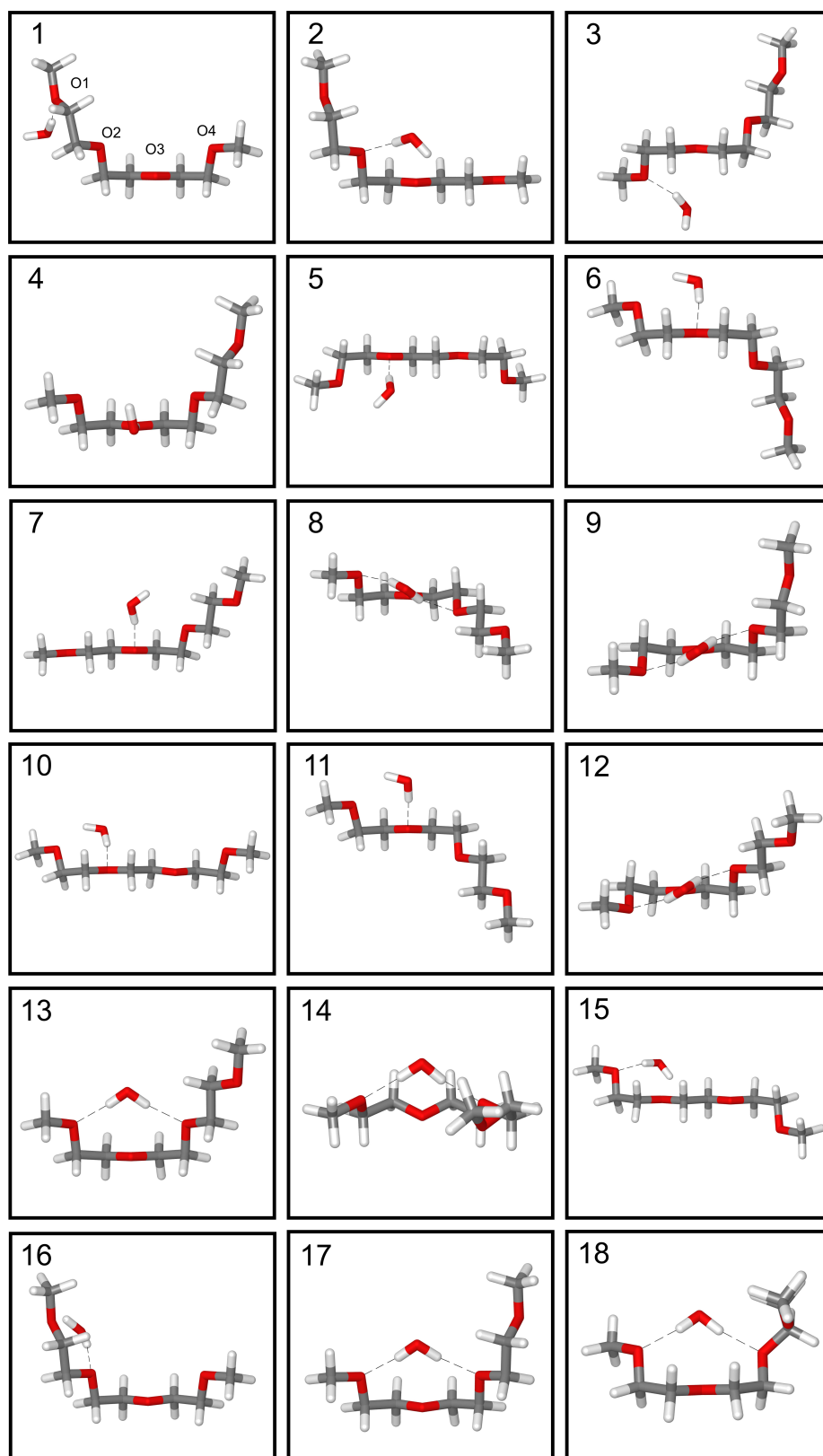


Abbildung C.3: TOE-Monohydrat, geometrieoptimiert bei DFT/BP86/TZVPP/TZV-J. Als Lösungsmittel wird CCl_4 durch COSMO simuliert. Nummerierung entspricht Tabelle 4.4

D Numerische Simulationen

Tabelle D.1: Parameter für die numerische Simulation der 2D-IR-Spektren für Anilin.

NH-Streckschwingung	sym	asym
Fundamentale Frequenz ^a / cm^{-1}	3384	3486
Rel. Übergangsdipolmoment ^b	1	0.82
Anharmonizität ^a $\Delta_{\text{S,A}}$ / cm^{-1}	83	50
Anharmonizität ^a Δ_{SA} / cm^{-1}		126
$\nu = 1$ Lebensdauer ^c / ps	6	6
$\nu = 2$ Lebensdauer / ps	0.4	0.4
Korrelationszeit ^d / ps	0.4	0.4
Fluktuationsamplitude ^d / cm^{-1}	18	20

^a Aus ab initio Berechnungen der PES

^b Aus ab initio Berechnungen der DMS

^c Aus 1D-Pump-Probe-Messungen

^d Aus Anpassung an lineares FTIR-Spektrum

Tabelle D.2: Parameter für die numerische Simulation der 2D-IR-Spektren für DHN.

	gebundenes OH	freies OH
Fundamentale Frequenz ^a / cm^{-1}	3435	3595
Rel. Übergangsdipolmoment ^b	1	0.70
Anharmonizität ^a $\Delta_{\text{B,F}}$ / cm^{-1}	212	156
Anharmonizität ^a Δ_{BF} / cm^{-1}		11
$\nu = 1$ Lebensdauer ^c / ps	1.2	8
$\nu = 2$ Lebensdauer / ps	0.4	0.4
Korrelationszeit ^d / ps	1.4	0.5
Fluktuationsamplitude ^d / cm^{-1}	38	18

^a Aus ab initio Berechnungen der PES

^b Aus ab initio Berechnungen der DMS

^c Aus 1D-Pump-Probe-Messungen

^d Aus Anpassung an lineares FTIR-Spektrum

E Software

Alle Programme die im Zuge dieser Arbeit für die Automatisierung der Experimente neu geschrieben worden sind, sind mit Hilfe der grafischen Programmiersprache VEE [86] verfasst. Die Auswertung der experimentellen und theoretischen Daten erfolgte mit Hilfe von Origin [153], Matlab [154] und Excel [155]. Zur Geometrieoptimierung wurden die untersuchten Moleküle mit Hilfe von Hyperchem [106] einer molekularmechanischen Voroptimierung unterzogen, bevor sie mit ORCA [67] quantenchemisch weiter optimiert wurden. Die Grafiken, die die berechneten Moleküle zeigen wurden mit Hilfe von Jmol [156], CorelDraw [157] und POV-Ray [158] erstellt. Um die ab initio Simulationen durchzuführen, wurden Matlab und Origin benutzt. Zur Darstellung der berechneten 2D-Spektren wurden Matlab basierte Programme von S. Knop [62] und M. Olschewski [63] verwendet.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zyklische und azyklische Polyether	2
2.1	Parabel-/Morsepotential	7
2.2	Pulssequenz bei nichtlinearer Spektroskopie dritter Ordnung	9
2.3	Schematische Aufbauten der nichtlinearen Spektroskopie-Techniken	10
2.4	Generierung der Anregungsfrequenzen	12
2.5	Schematische Darstellung von 2D-IR-Signalen	14
2.6	Erklärung der Wilsonmatrix	17
3.1	Schematischer Aufbau des 2D-IR-Experiments	27
3.2	Spektrum eines Pulses vor und nach Passieren des Etalons	30
3.3	Aufbau des Mach-Zehnder-Interferometers	32
3.4	Erläuterung der Notwendigkeit von Ch3	33
3.5	Flussdiagramm zur Signalverarbeitung	36
3.6	Steuersignale	37
3.7	Datenpropagation	38
3.8	Erstellung der Zeitfenster	39
3.9	Phasen- und Nullpunktsbestimmung	40
3.10	(a) Autokorrelationssignal, (b) Kreuzkorrelation	45
4.1	Kronenether-Monohydrate	50
4.2	FTIR-Spektren der untersuchten Ether-Wasser-Komplexe	51
4.3	2D-IR-Spektren von 12K4-Monohydrat	54
4.4	2D-IR-Spektren von 15K5-Monohydrat	56
4.5	2D-IR-Spektren von TOE-Monohydrat	57
4.6	Kreuzsignal-Verhältnis und Anisotropie für TOE	58
4.7	Reduzierte Punktgruppen von 12-Krone-4	61
4.8	DFT-optimierte Strukturen der energetisch günstigsten 12K4-Monohydrate	64
4.9	DFT-optimierte Strukturen energetisch günstigster 15K5-Monohydrate	67
4.10	DFT-optimierte Strukturen von TOE in CCl ₄ (ohne H ₂ O)	69
4.11	Übergangszustand	72

4.12	Normierte Absorptionsspektren von TOE-Monohydrat in CCl_4	74
5.1	FTIR-Spektrum von Anilin in CCl_4	78
5.2	1D-Pump-Probe-Messungen von Anilin in CCl_4	79
5.3	2D-IR-Spektrum von Anilin	80
5.4	Termschema von Anilin	81
5.5	Geometrieoptimierte Struktur von Anilin	82
5.6	Potentialoberfläche für Anilin	83
5.7	Näherungsmethode zur Anpassung der Potentialoberfläche für Anilin . . .	84
5.8	Dipolmomentoberfläche für Anilin	88
5.9	Experimentell erhaltene und ab initio simulierte 2D-IR-Spektren von Anilin	90
5.10	FTIR-Spektrum von DHN in CDCl_3	91
5.11	1D-Pump-Probe-Messungen von DHN in CDCl_3	92
5.12	2D-IR-Spektren von DHN in CDCl_3	94
5.13	Termschema von DHN	95
5.14	Geometrieoptimierte Struktur von DHN	96
5.15	Potentialoberfläche von DHN	97
5.16	Experimentell erhaltene und ab initio simulierte 2D-IR-Spektren von DHN	99
B.1	Schematischer Aufbau des Mach-Zehnder-Interferometers.	117
C.1	Geometrieoptimierte Strukturen von 12K4-Monohydrat	122
C.2	Geometrieoptimierte Strukturen von 15K5-Monohydrat	123
C.3	Geometrieoptimierte Strukturen von TOE-Monohydrat	124

Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Chemikalien	47
4.1	Auftretende Signale in 2D-IR-Messungen an Polyethern	53
4.2	Strukturoptimierung/Frequenzanalyse 12K4-Monohydrat	63
4.3	Strukturoptimierung/Frequenzanalyse 15K5-Monohydrat	66
4.4	Strukturoptimierung/Frequenzanalyse TOE-Monohydrat	70
4.5	Übergangszustand	73
5.1	Kraftkonstanten $f_{s_1 s_2 \dots s_n}^{(n)}$ für Anilin	86
5.2	Anharmonische Koeffizienten für Anilin	86
5.3	Vergleich von unskalierten und skalierten harmonischen und anharmoni- schen Frequenzen für Anilin	87
5.4	Experimentelle und theoretisch bestimmte Frequenzen und Übergangsdipolmomente für Anilin	89
5.5	Anharmonische Koeffizienten für DHN	98
5.6	Experimentelle und theoretisch bestimmte Frequenzen und Übergangsdipolmomente für DHN	98
D.1	Parameter für die numerische Simulation der 2D-IR-Spektren für Anilin. .	125
D.2	Parameter für die numerische Simulation der 2D-IR-Spektren für DHN. . .	125

Literaturverzeichnis

- [1] J. H. van Esch. Supramolecular chemistry: More than the sum of its parts. *Nature*, 466(7303), 193–194, **2010**.
- [2] J. W. Steed und J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry, Second Edition*. John Wiley & Sons, **2009**.
- [3] J.-M. Lehn. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(11), 1304–1319, **1990**.
- [4] J.-M. Lehn. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(8), 4763–4768, **2002**.
- [5] J. M. Berg, J. L. Tymoczko und L. Stryer. *Stryer Biochemie, 5. Auflage*. Springer Spektrum, **2005**.
- [6] E. Fischer. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 27(3), 2985–2993, **1894**.
- [7] D. E. Koshland Jr. Application of a theory of enzyme specificity to protein synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 44(2), 98–104, **1958**.
- [8] H.-J. Böhm und G. Klebe. What Can We Learn from Molecular Recognition in Protein–Ligand Complexes for the Design of New Drugs? *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(22), 2588–2614, **1996**.
- [9] C. J. Pedersen. Cyclic polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 89(26), 7017–7036, **1967**.
- [10] S. A. Bryan, R. R. Willis und B. A. Moyer. Hydration of 18-Crown-6 in Carbon Tetrachloride: Infrared Spectral Evidence for an Equilibrium between Monodentate and Bidentate Forms of Bound Water in the 1:1 Crown-Water Adduct. *Journal of Physical Chemistry*, 94(13), 5230–5233, **1990**.

- [11] M. Olschewski, S. Knop, J. Seehusen, J. Lindner und P. Vöhringer. Ultrafast Internal Dynamics of Flexible Hydrogen-Bonded Supramolecular Complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 1210–1221, **2011**.
- [12] K. Heyne, N. Huse, E. T. J. Nibbering und T. Elsaesser. Ultrafast relaxation and anharmonic coupling of O–H stretching and bending excitations in cyclic acetic acid dimers. *Chemical Physics Letters*, 382(1), 19–25, **2003**.
- [13] A. Kandratsenka, D. Schwarzer und P. Vöhringer. Relating linear vibrational spectroscopy to condensed-phase hydrogen-bonded structures: Liquid-to-supercritical water. *The Journal of Chemical Physics*, 128, 244510–1–244510–6, **2008**.
- [14] D. Schwarzer, J. Lindner und P. Vöhringer. OH-Stretch Vibrational Relaxation of HOD in Liquid to Supercritical D₂O. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(9), 2858–2867, **2006**.
- [15] Y. S. Kim und R. M. Hochstrasser. Chemical exchange 2D IR of hydrogen-bond making and breaking. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(32), 11185–11190, **2005**.
- [16] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff und P. L. Geissler. Ultrafast Hydrogen-Bond Dynamics in the Infrared Spectroscopy of Water. *Science*, 301(5640), 1698–1702, **2003**.
- [17] C. J. Fecko, J. J. Loparo, S. T. Roberts und A. Tokmakoff. Local hydrogen bonding dynamics and collective reorganization in water: Ultrafast infrared spectroscopy of HOD/D₂O. *The Journal of Chemical Physics*, 122, 054506, **2005**.
- [18] S. Yermenko, M. S. Pshenichnikov und D. A. Wiersma. Hydrogen-bond dynamics in water explored by heterodyne-detected photon echo. *Chemical Physics Letters*, 369(1), 107–113, **2003**.
- [19] J. Zheng, K. Kwak, J. Xie und M. D. Fayer. Ultrafast Carbon-Carbon Single-Bond Rotational Isomerization in Room-Temperature Solution. *Science*, 313(5795), 1951–1955, **2006**.
- [20] A. Zewail. Laser femtochemistry. *Science*, 242(4886), 1645–1653, **1988**.
- [21] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, C. V. Shank et al. Vibrationally coherent photochemistry in the femtosecond primary event of vision. *Science*, 266, 422–422, **1994**.

- [22] V. Sundström. Femtobiology. *Annual Review Physical Chemistry*, 59, 53–77, **2008**.
- [23] Y.-C. Cheng und G. R. Fleming. Dynamics of Light Harvesting in Photosynthesis. *Annual Review of Physical Chemistry*, 60, 241–262, **2009**.
- [24] P. Hamm und M. Zanni. *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, New York, **2011**.
- [25] W. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst. Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics*, 64, 2229–2246, **1976**.
- [26] J. Zheng, K. Kwak, J. Asbury, X. Chen, I. R. Piletic und M. D. Fayer. Ultrafast Dynamics of Solute-Solvent Complexation Observed at Thermal Equilibrium in Real Time. *Science*, 309(5739), 1338–1343, **2005**.
- [27] A. R. Leach. *Molecular Modelling. Principles and Applications. Second Edition*. Pearson Education Limited, **2001**.
- [28] F. Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 526–563, **2009**.
- [29] J. Neugebauer und B. A. Hess. Fundamental vibrational frequencies of small polyatomic molecules from density-functional calculations and vibrational perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*, 118, 7215–7225, **2003**.
- [30] C. Greve, N. K. Preketes, R. Costard, B. Koeppe, H. Fidder, E. T. J. Nibbering, F. Temps, S. Mukamel und T. Elsaesser. N–H Stretching Modes of Adenosine Monomer in Solution Studied by Ultrafast Nonlinear Infrared Spectroscopy and Ab Initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 7636–7644, **2012**.
- [31] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy (Oxford Series on Optical & Imaging Science 6)*. Oxford University Press, **1999**.
- [32] I. Noda. Two-dimensional infrared spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 111(21), 8116–8118, **1989**.

- [33] M. Khalil, N. Demirdöven und A. Tokmakoff. Obtaining Absorptive Line Shapes in Two-Dimensional Infrared Vibrational Correlation Spectra. *Physical Review Letters*, 90(4), 47401–1–47401–4, **2003**.
- [34] M. C. Asplund, M. T. Zanni und R. M. Hochstrasser. Two-dimensional infrared spectroscopy of peptides by phase-controlled femtosecond vibrational photon echoes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(15), 8219–8224, **2000**.
- [35] P. Hamm, M. Lim und R. M. Hochstrasser. Structure of the Amide I Band of Peptides Measured by Femtosecond Nonlinear-Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(31), 6123–6138, **1998**.
- [36] O. Golonzka, M. Khalil, N. Demirdöven und A. Tokmakoff. Vibrational Anharmonicities Revealed by Coherent Two-Dimensional Infrared Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 86(10), 2154–2157, **2001**.
- [37] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci und D. J. Nesbitt. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(8), 1619, **2011**.
- [38] G. A. Jeffrey und W. Saenger. *Hydrogen bonding in biological structures*. Springer-Verlag Berlin, **1994**.
- [39] G. R. Desiraju und T. Steiner. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*, Band 9. Oxford University Press, USA, **2001**.
- [40] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi und W.-H. Yang. Temperature dependence of the low and highfrequency Raman scattering from liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 85, 6970–6982, **1986**.
- [41] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W. H. Yang, Y. C. Chu und B. Monosmith. Collision-Induced Raman Scattering from Water and Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(8), 2909–2917, **1989**.
- [42] H. Bakker, S. Woutersen und H. Nienhuys. Reorientational motion and hydrogen-bond stretching dynamics in liquid water. *Chemical Physics*, 258(2-3), 233–245, **2000**.

- [43] E. T. J. Nibbering, J. Dreyer, O. Kühn, J. Breidenbeck, P. Hamm und T. Elsaesser. Vibrational dynamics of hydrogen bonds. *Analysis and control of ultrafast photoinduced reactions*, Seiten 619–687, **2007**.
- [44] Y. J. Chang und E. W. Castner Jr. Femtosecond dynamics of hydrogenbonding solvents. Formamide and N methylformamide in acetonitrile, DMF, and water. *The Journal of Chemical Physics*, 99, 113–125, **1993**.
- [45] E. W. Castner Jr., Y. J. Chang, Y. C. Chu und G. E. Walrafen. The intermolecular dynamics of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 102, 653–659, **1995**.
- [46] K. Winkler, J. Lindner, H. Bürsing und P. Vöhringer. Ultrafast Raman-induced Kerr-effect of water: Single molecule versus collective motions. *The Journal of Chemical Physics*, 113, 4674–4682, **2000**.
- [47] E. Libowitzky. Correlation of OH stretching frequencies and OH...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 130(8), 1047–1059, **1999**.
- [48] L. Pauling, R. B. Corey und H. R. Branson. The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 37(4), 205–211, **1951**.
- [49] L. Pauling und R. B. Corey. Configurations of polypeptide chains with favored orientations around single bonds: two new pleated sheets. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 37(11), 729–740, **1951**.
- [50] J. D. Watson und F. H. Crick. Molecular Structure of Nucleic Acids; A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature*, 171, 737–738, **1953**.
- [51] J. H. Taylor, P. S. Woods und W. L. Hughes. The organization and duplication of chromosomes as revealed by autoradiographic studies using tritium-labeled thymidine. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 43(1), 122–128, **1957**.
- [52] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper. 3. Auflage*. Springer Verlag, **2005**.

- [53] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Physical Review*, 34(1), 57–64, **1929**.
- [54] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie (Fünfte, vollständig überarbeitete Auflage)*. Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [55] H. Graener, R. Dohlus und A. Laubereau. Infrared double-resonance spectroscopy of bromoform with picosecond pulses. *Chemical Physics Letters*, 140(3), 306–310, **1987**.
- [56] S. Woutersen, U. Emmerichs und H. J. Bakker. Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of Liquid Water: Evidence for a Two-Component Structure. *Science*, 278(5338), 658–660, **1997**.
- [57] M. D. Levenson und S. S. Kano. *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy, Revised Edition*. Academic Press, INC., **1988**.
- [58] N. Bloembergen. *Nonlinear Optics*. World Scientific Publishing Company Inc., **1996**.
- [59] V. Cervetto, J. Helbing, J. Bredenbeck und P. Hamm. Double-resonance versus pulsed Fourier transform two-dimensional infrared spectroscopy: An experimental and theoretical comparison. *The Journal of Chemical Physics*, 121, 5935–5942, **2004**.
- [60] L. P. DeFlores, R. A. Nicodemus und A. Tokmakoff. Two-dimensional Fourier transform spectroscopy in the pump-probe geometry. *Optics Letters*, 32(20), 2966–2968, **2007**.
- [61] J. Helbing und P. Hamm. Compact implementation of Fourier transform two-dimensional IR spectroscopy without phase ambiguity. *Journal of the Optical Society of America B*, 28(1), 171–178, **2011**.
- [62] S. Knop. Private Mitteilung (Dissertation in Vorbereitung). Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [63] M. Olschewski. Private Mitteilung (Dissertation in Vorbereitung). Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [64] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock und P. Hamm. Hydrogen-bond lifetime measured by time-resolved 2D-IR spectroscopy: *N*-methylacetamide in methanol. *Chemical Physics*, 266(2-3), 137–147, **2001**.

- [65] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871, **1964**.
- [66] W. Kohn und L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review A*, 140, 1133–1138, **1965**.
- [67] F. Neese. Orca - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package, version 2.8.0. **2009**.
- [68] C. Greve, N. K. Preketes, H. Fidder, R. Costard, B. Koeppe, I. A. Heisler, S. Mukamel, F. Temps, E. T. J. Nibbering und T. Elsaesser. NH Stretching Excitations in Adenosine-Thymidine Base Pairs in Solution: Pair Geometries, Infrared Line Shapes and Ultrafast Vibrational Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(3), 594–606, **2013**.
- [69] B. Podolsky. Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems. *Physical Review*, 32(5), 812–816, **1928**.
- [70] E. B. Wilson, J. Decius und P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. Dover Publications, Inc., New York, **1980**.
- [71] J. Stare und G. G. Balint-Kurti. Fourier Grid Hamiltonian method for solving the vibrational Schrödinger equation in internal coordinates: Theory and test applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(37), 7204–7214, **2003**.
- [72] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, INC., **1978**.
- [73] P. W. Milonni und J. H. Eberly. *Lasers*. Wiley, **1988**.
- [74] A. Moran und S. Mukamel. The origin of vibrational mode couplings in various secondary structural motifs of polypeptides. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(2), 506–510, **2004**.
- [75] H. G. Kjaergaard und B. R. Henry. The relative intensity contributions of axial and equatorial CH bonds in the local mode overtone spectra of cyclohexane. *The Journal of Chemical Physics*, 96, 4841–4851, **1992**.
- [76] A. M. Moran, J. Dreyer und S. Mukamel. Ab initio simulation of the two-dimensional vibrational spectrum of dicarbonylacetylacetonato rhodium(I). *The Journal of Chemical Physics*, 118, 1347–1355, **2003**.
- [77] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, INC., **1992**.

- [78] W. Demtröder. *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*. Springer Verlag, **2004**.
- [79] J. Seehusen. Schwingungsdynamik von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2010**.
- [80] P. Hamm, R. A. Kaindl und J. Stenger. Noise suppression in femtosecond mid-infrared light sources. *Optics Letters*, 25(24), 1798–1800, **2000**.
- [81] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner und M. Woerner. Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 μm . *Journal of the Optical Society of America B*, 17, 2086–2094, **2000**.
- [82] A. Maciejewski, R. Naskrecki, M. Lorenc, M. Ziolek, J. Karolczak, J. Kubicki, M. Matysiak und M. Szymanski. Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution. *Journal of Molecular Structure*, 555(1), 1–13, **2000**.
- [83] G. Fleming. *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, **1986**.
- [84] L. Mach. Über ein Interferenzrefractometer. *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 12, 5–10, **1892**.
- [85] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser. 2. Auflage*. B. G. Teubner Verlag, **2005**.
- [86] VEE Pro, Agilent Technologies. Version 6.2, **2003**.
- [87] S. M. G. Faeder und D. M. Jonas. Two-Dimensional Electronic Correlation and Relaxation Spectra: Theory and Model Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(49), 10489–10505, **1999**.
- [88] J. A. Myers, K. L. Lewis, P. F. Tekavec und J. P. Ogilvie. Two-color two-dimensional Fourier transform electronic spectroscopy with a pulse-shaper. *Optics Express*, 16(22), 17420–17428, **2008**.
- [89] K. Winkler. Ultraschnelle, lichtinduzierte Primärprozesse im elektronisch angeregten Zustand des Grün Fluoreszierenden Proteins (GFP). Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, **2002**.

- [90] J. Diels, W. Rudolph et al. *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic press, **2006**.
- [91] C. Weinert. Pump-Probe Spektroskopie des stabilen Radikals 1,3,5-Triphenylverdazyl. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2012**.
- [92] J. R. Johnson, S. D. Christian und H. E. Affsprung. The Molecular Complexity of Water in Organic Solvents. Part II. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 0, 77–78, **1966**.
- [93] G. Wipff, P. Weiner und P. Kollman. A Molecular Mechanics Study of 18-crown-6 and Its Alkali Complexes: An Analysis of Structural Flexibility, Ligand Specificity, and the Macrocyclic Effect. *Journal of the American Chemical Society*, 104(12), 3249–3258, **1982**.
- [94] T. M. Fyles und R. D. Gandour. On the Solid-State Conformations of 18-crown-6 Complexes. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 12(1-4), 313–332, **1992**.
- [95] E. D. Glendening, D. Feller und M. A. Thompson. An ab Initio Investigation of the Structure and Alkali Metal Cation Selectivity of 18-Crown-6. *Journal of the American Chemical Society*, 116(23), 10657–10669, **1994**.
- [96] H. Matsuura, K. Fukuhara, K. Ikeda und M. Tachikake. Crystalline Complex of 18-Crown-6 with Water and a Phase Diagram of the Binary System as studied by Raman Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (23), 1814–1816, **1989**.
- [97] D. Mootz, A. Albert, S. Schaeffgen und D. Staeben. 18-Crown-6 and Water: Crystal Structure of a Binary Hydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 116(26), 12045–12046, **1994**.
- [98] R. Schurhammer, P. Vayssiere und G. Wipff. 18-Crown-6 and Its Hydrates: Bridging but Versatile Hydrogen Bonding. A Theoretical Study of Static and Dynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(50), 11128–11138, **2003**.
- [99] M. R. Matin, Y. Katsumoto, H. Matsuura und K. Ohno. Hydration of Short-Chain Poly(oxyethylene) in Carbon Tetrachloride: An Infrared Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(42), 19704–19710, **2005**.

- [100] P. McTigue und P. Renowden. Thermodynamic Properties of 1:1 Adducts between Water and Various Bases in Carbon Tetrachloride. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 71, 1784–1789, **1975**.
- [101] L. B. Magnusson. Infrared Absorbance by Water Dimer in Carbon Tetrachloride Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(24), 4221–4228, **1970**.
- [102] S. C. Mohr, W. D. Wilk und G. M. Barrow. The Association of Water with Bases and Anions in an Inert Solvent. *Journal of the American Chemical Society*, 87(14), 3048–3052, **1965**.
- [103] T. C. Jansen, D. Cringus und M. S. Pshenichnikov. Dissimilar Dynamics of Coupled Water Vibrations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(22), 6260–6265, **2009**.
- [104] H. Graener und G. Seifert. Vibrational and orientational relaxation of monomeric water molecules in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 36–45, **1993**.
- [105] A. Hocquet und M. Langg ard. An Evaluation of the MM+ Force Field. *Journal of Molecular Modeling*, 4(3), 94–112, **1998**.
- [106] Hyper ChemTM for Windows, Molecular Modelling System, Hypercube Inc. Release 7.1, **2002**.
- [107] F. Neese. An Improvement of the Resolution of the Identity Approximation for the Formation of the Coulomb Matrix. *Journal of Computational Chemistry*, 24(14), 1740–1747, **2003**.
- [108] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100, **1988**.
- [109] J. P. Perdew und W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12), 8800–8802, **1986**.
- [110] A. Sch fer, H. Horn und R. Ahlrichs. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 97, 2571–2577, **1992**.
- [111] K. Eichkorn, O. Treutler, H.  hm, M. H aser und R. Ahlrichs. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chemical Physics Letters*, 240, 283–290, **1995**.

- [112] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.*, 97, 119–124, **1997**.
- [113] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen und F. Neese. Calculation of Solvent Shifts on Electronic g-Tensors with the Conductor-Like Screening Model (COSMO) and Its Self-Consistent Generalization to Real Solvents (direct COSMO-RS). *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(6), 2235–2245, **2006**.
- [114] S. F. Boys und F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4), 553–566, **1970**.
- [115] E. T. Seidl und H. F. Schaefer III. A New Configuration of 12-crown-4. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(9), 3589–3590, **1991**.
- [116] A. A. El-Azhary und A. A. Al-Kahtani. Conformational Study of the Structure of Free 12-crown-4. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(44), 9601–9607, **2004**.
- [117] T. S. Yeh und T. M. Su. Conformational Analysis of the Sodium/12-Crown-4 Complex: Photoionization and ab Initio Molecular Orbital Studies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(29), 6017–6024, **1998**.
- [118] H. S. Kim. Selectivity of 12-Crown-4 to Cations in CH₃OH: A Monte Carlo Simulation Study. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 27(2), 315–318, **2006**.
- [119] E. G. Lewars. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, 2nd edition. Springer, **2011**.
- [120] H. Graener, G. Seifert und A. Laubereau. Direct observation of rotational relaxation times by time-resolved infrared spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 172(6), 435–439, **1990**. ISSN 0009-2614.
- [121] N. Wiberg und A. F. Hollemann. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage. Gruyter, **1995**.
- [122] M. D. Paulsen, J. R. Rustad und B. P. Hay. Conformational analysis of crown ethers—part 2. 15-crown-5. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 397(1-3), 1–12, **1997**.

- [123] S. E. Hill und D. Feller. Theoretical study of cation/ether complexes: 15-crown-5 and its alkali metal complexes. *International Journal of Mass Spectrometry*, 201(1-3), 41–58, **2000**.
- [124] J. D. Dunitz, M. Dobler, P. Seiler und R. P. Phizackerley. Crystal Structure Analyses of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane and its Complexes with Alkali Thiocyanates. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(11), 2733–2738, **1974**.
- [125] Y. Sasanuma, H. Ohta, I. Touma, H. Matoba, Y. Hayashi und A. Kaito. Conformational Characteristics of Poly(ethylene sulfide) and Poly(ethylene oxide): Solvent Dependence of Attractive and Repulsive Gauche Effects. *Macromolecules*, 35(9), 3748–3761, **2002**.
- [126] Y. Sasanuma und K. Sugita. The Attractive Gauche Effect of Ethylene Oxides. *Polymer journal*, 38(9), 983–988, **2006**.
- [127] M. Kobayashi, M. Takahashi und H. Sato. Conformational analysis for hydrated ethylene oxide oligomer models by quantum chemical calculations. *Polymer bulletin*, 63(2), 299–312, **2009**.
- [128] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer und M. Grunze. The interaction of oligo(ethylene oxide) with water: a quantum mechanical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(16), 3613–3622, **2000**.
- [129] S. A. Wahab, T. Harada, T. Matsubara und M. Aida. Quantum Chemical Study of the Interaction of the Short-Chain Poly(oxyethylene)s $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3$ ($\text{C}_1\text{E}_m\text{C}_1$; $m = 1$ and 2) with a Water Molecule in the Gas Phase and in Solutions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(3), 1052–1059, **2006**.
- [130] R. Begum und H. Matsuura. Conformational properties of short poly (oxyethylene) chains in water studied by IR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(21), 3839–3848, **1997**.
- [131] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer und M. Grunze. Molecular Conformation and Solvation of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers and Their Resistance to Protein Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(47), 9767–9773, **1997**.
- [132] H. Eyring. The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3, 107–115, **1935**.

- [133] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH.
- [134] J. C. Evans. The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND₂. *Spectrochimica Acta*, 16(4), 428–442, **1960**.
- [135] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648, **1993**.
- [136] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger und J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72, 650–654, **1980**.
- [137] P. M. Wojciechowski, W. Zierkiewicz, D. Michalska und P. Hobza. Electronic structures, vibrational spectra, and revised assignment of aniline and its radical cation: Theoretical study. *The Journal of Chemical Physics*, 118, 10900, **2003**.
- [138] M. E. Vaschetto, B. A. Retamal und A. P. Monkman. Density functional studies of aniline and substituted anilines. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 468(3), 209–221, **1999**.
- [139] M. Fukuyo, K. Hirotsu und T. Higuchi. The Structure of Aniline at 252 K. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 38(2), 640–643, **1982**.
- [140] Y. Wang, S. Saebo und C. U. Pittman. The structure of aniline by ab initio studies. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 281(2), 91–98, **1993**.
- [141] H. G. Kjaergaard, A. L. Garden, G. M. Chaban, R. B. Gerber, D. A. Matthews und J. F. Stanton. Calculation of Vibrational Transition Frequencies and Intensities in Water Dimer: Comparison of Different Vibrational Approaches. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(18), 4324–4335, **2008**.
- [142] J. P. Merrick, D. Moran und L. Radom. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(45), 11683–11700, **2007**.
- [143] P. Sinha, S. E. Boesch, C. Gu, R. A. Wheeler und A. K. Wilson. Harmonic Vibrational Frequencies: Scaling Factors for HF, B3LYP, and MP2 Methods in Combination with Correlation Consistent Basis Sets. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(42), 9213–9217, **2004**.

- [144] R. L. Jacobsen, R. D. Johnson III, K. K. Irikura und R. N. Kacker. Anharmonic Vibrational Frequency Calculations Are Not Worthwhile for Small Basis Sets. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **2013**.
- [145] R. D. Johnson III, K. K. Irikura, R. N. Kacker und R. Kessel. Scaling Factors and Uncertainties for ab Initio Anharmonic Vibrational Frequencies. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(9), 2822–2828, **2010**.
- [146] G. M. Chaban, J. O. Jung und R. B. Gerber. Anharmonic Vibrational Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Systems Directly Computed from ab Initio Potential Surfaces: $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3$; $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, 2$; $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1, 2$; $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(12), 2772–2779, **2000**.
- [147] R. Kubo. *Stochastic Processes in Chemical Physics*, Band 15, Kapitel A stochastic theory of line shape, Seiten 105–127. John Wiley & Sons, **1969**.
- [148] S. Knop, T. L. C. Jansen, J. Lindner und P. Vöhringer. On the nature of OH-stretching vibrations in hydrogen-bonded chains: Pump frequency dependent vibrational lifetime. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(10), 4641–4650, **2011**.
- [149] P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado und R. M. Hochstrasser. The two-dimensional IR nonlinear spectroscopy of a cyclic penta-peptide in relation to its three-dimensional structure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(5), 2036–2041, **1999**.
- [150] I. Alkorta und J. Elguero. Basicity and Proton Transfer in Proton Sponges and Related Compounds: An *Ab Initio* Study. *Structural Chemistry*, 11(6), 335–340, **2000**.
- [151] I. Rozas, I. Alkorta und J. Elguero. Intramolecular Hydrogen Bonds in *ortho*-Substituted Hydroxybenzenes and in 8-Substituted [sic] 1-Hydroxynaphthalenes: Can a Methyl Group Be an Acceptor of Hydrogen Bonds? *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(45), 10462–10467, **2001**.
- [152] M. O. Sinnokrot und C. D. Sherrill. Density functional theory predictions of anharmonicity and spectroscopic constants for diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 115, 2439–2448, **2001**.
- [153] OriginLab, Northampton, MA. OriginPro Version 8G, **2009**.

- [154] Matlab[®], The Language of Technical Computing. Version 7.4.0.287 (R2007a), **2007**.
- [155] Excel 2010, Bestandteil von Microsoft Office Professional Plus 2010. Version 14.0.6129.5000, **2010**.
- [156] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Version 12.2.2, **2011**.
- [157] CorelDraw[®] X5, Corel Corporation. Version 15.2.0.686, **2010**.
- [158] POV-Ray[™] for Windows. Version 3.2.6, **2009**.

Leider lässt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken.

Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Am Schluss ist es Zeit, sich bei allen zu bedanken, die - aktiv oder passiv - zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Vöhringer. Durch die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, habe ich sehr viel für meinen weiteren Lebensweg gelernt. Außerdem weiß ich Worte wie „mal eben schnell“ und „ganz einfach“ eines Professors nun richtig einzuschätzen. Auch Herr Dr. Lindner war stets ein wertvoller Ansprechpartner, besonders wenn es um Fragen rund um die Laborarbeit ging. Sein Güte- und Sicherheitssiegel für das Experiment, Verkabelungen aller Art und auch sämtliche Doktorwagen haben meine Arbeitsstruktur nachhaltig geprägt. Ein besonderer Dank geht an Denis dafür, dass wir so toll zusammen gearbeitet haben, und dass er häufiger einfach mal das gesagt hat, was ich hören musste. Herrn Prof. Dr. Diller danke ich für die Übernahme des Koreferats. Ich freue mich, dass er mich nach meinem Studium und meiner Diplomarbeit auch auf diesem wichtigen Weg begleitet.

Was nützen die besten Ideen und die exaktesten Formeln, wenn das Equipment nicht stimmt? Daher danke ich den Werkstätten des Instituts für ihre Hilfe. Insbesondere Herr Königshoven hat meine diffusen theoretischen Vorstellungen immer wieder schnell und unkompliziert praktisch umgesetzt und mir dadurch einiges erleichtert. Ebenso wichtig für das Gelingen einer Promotion, ist die Form der schriftlichen Arbeit. Hier gilt mein Dank allen denen, die mir beim Korrekturlesen behilflich waren. Vor allem weil sie versucht haben, meine, mit einem Salzstreuer verteilten Kommas, richtig zu ordnen. Danke Annika, Denis, Boris, Jonas, Sophia, Stephan und Steffi.

Ungemein wichtig waren für mich vor allem die Personen, die mich außerhalb meines Alltags an der Uni begleitet und für die nötige Abwechslung gesorgt haben. Meine Familie und auch meine Bonner Ersatzfamilie waren immer für mich da und haben mir mit ehrlichem Rat zur Seite gestanden. Besonders meine Mama und meine Schwester, die für mich die allerbesten der Welt sind, hatten zu jedem Zeitpunkt ein offenes Ohr für mich. Meine Mädels aus der Schule und aus Kaiserslautern, aber auch die Personen, die ich während meiner Zeit in Bonn kennengelernt und ins Herz geschlossen habe, haben meinen Alltag aufgeheitert. Ohne eure Unterstützung wäre ich untergegangen. Mein größter Dank geht von ganzem Herzen an Stephan, für so viele Dinge, die ich gar nicht aufzählen kann. Ich bin unendlich glücklich, dich an meiner Seite zu wissen.